



UNIVERSITÀ CATTOLICA DEL SACRO CUORE

SEDE DI BRESCIA

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI

Corso di Laurea Specialistica in

FISICA

**DINAMICHE DI STATI FOTOECCITATI**

**IN OSSIDI DI RAME**

**SUPERCONDUTTORI**

Relatore:

Ch.mo Prof. **CLAUDIO GIANNETTI**

Correlatore:

Dott. **FRANCESCO BANFI**

Candidato:

**ALBERTO MINGOTTI**

Matricola n. 3708876

Anno Accademico 2010/2011





UNIVERSITÀ CATTOLICA DEL SACRO CUORE

SEDE DI BRESCIA

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI

Corso di Laurea Specialistica in

FISICA

**DINAMICHE DI STATI FOTOECCITATI**

**IN OSSIDI DI RAME**

**SUPERCONDUTTORI**

Relatore:

Ch.mo Prof. **CLAUDIO GIANNETTI**

Correlatore:

Dott. **FRANCESCO BANFI**

Candidato:

**ALBERTO MINGOTTI**

Matricola n. 3708876

Anno Accademico 2010/2011



*Desidero ringraziare il prof. Claudio Giannetti  
e il dott. Federico Cilento  
per la chiarezza, per la disponibilità di ogni giorno  
e per i mille consigli utili.*

*Un grazie anche alla mia famiglia  
che mi è sempre stata vicina  
e mi ha sempre sostenuto nei momenti difficili.*

# Indice

<b>1</b>	<b>Proprietà fisiche dei campioni</b>	<b>10</b>
1.1	Proprietà fisiche del $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ . . . . .	10
1.2	Drogaggio . . . . .	12
1.3	Diagramma delle fasi . . . . .	15
1.4	Isolanti di Mott/charge-transfer . . . . .	17
<b>2</b>	<b>Proprietà ottiche</b>	<b>21</b>
2.1	Modello di Drude-Lorentz . . . . .	21
2.1.1	Modello Lorentz . . . . .	21
2.1.2	Modello di Drude . . . . .	26
2.2	Legami tra le funzioni ottiche . . . . .	27
2.3	Extended Drude Model and Bosonic Glue . . . . .	32
2.4	Misure all'equilibrio della riflettività del Bi2201-La . . . . .	36
2.5	Proprietà fuori equilibrio . . . . .	40
2.5.1	Modello a due temperature . . . . .	41
2.5.2	Modello a tre temperature . . . . .	43
<b>3</b>	<b>Sistema sperimentale</b>	<b>45</b>
3.1	La tecnica <i>Pump and Probe</i> . . . . .	45
3.2	Il sistema sperimentale utilizzato . . . . .	46

<i>INDICE</i>	7
3.3 Dimensione degli spot sul campione . . . . .	50
3.4 Generazione di seconda armonica . . . . .	53
3.5 Coincidenza temporale tra gli impulsi di pompa e quelli di probe	59
<b>4 Risultati sperimentali e discussione</b>	<b>62</b>
4.1 Misure fuori equilibrio con tecnica pump-probe . . . . .	62
4.1.1 Pompa 800 nm . . . . .	62
4.1.2 Pompa 400 nm . . . . .	68
4.1.3 Discussione . . . . .	68

# Introduzione

In questi ultimi anni si è assistito ad un forte interessamento da parte della comunità scientifica connesso al tema dei superconduttori ad alta temperatura critica.

La scoperta della superconduttività ad alta temperatura critica negli ossidi di rame (cuprati) ha cambiato la storia di un fenomeno che in precedenza si era osservato a temperature molto più basse. Nonostante l'intensa attività nello studio dei cuprati, il meccanismo alla base della superconduttività in questi sistemi non è ancora stato spiegato.

Per questi materiali non è possibile utilizzare la teoria BCS, in quanto questa teoria presuppone che le proprietà elettroniche possano essere descritte con il modello dei liquidi di Fermi. Al contrario nei cuprati le proprietà di conducibilità elettrica sono dominate da una forte correlazione elettronica.

Questo lavoro di tesi, di carattere sperimentale, ha come scopo quello di misurare ed interpretare alcuni aspetti legati alle dinamiche fotoindotte in un sistema fortemente correlato, eccitato mediante impulsi laser ultracorti ( 120 fs) che portano il sistema in una condizione fuori equilibrio.

L'indagine delle dinamiche di rilassamento del sistema è stata svolta con tecniche di spettroscopia ottica risolta in tempo (pump-probe): l'eccitazione (pump) del sistema è indotta mediante un impulso di luce, mentre la misura (prob) della

risposta è effettuata con un probe supercontinuo (600-1000 nm). In questo modo è possibile misurare la variazione delle proprietà ottiche del sistema indotta dall'eccitazione, sotto forma di una variazione di riflettività, a vari ritardi dall'eccitazione stessa.

L'intento di questo lavoro è stato quello di valutare gli effetti collegati al processo di foto-eccitazione di alcuni campioni del cuprato  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  differenti per quantità di drogante a  $T=300$  K. In particolare si è voluto verificare se l'impulso di pompa può produrre effetti diversi dal semplice riscaldamento del materiale.

In seguito verrà dimostrato che in campioni in cui il drogaggio è tale per cui il sistema è un isolante, l'impulso di eccitazione provoca un cambiamento della struttura a bande del cristallo, inducendo il materiale a favorire le proprie caratteristiche di isolante.

Al contrario, considerando un drogaggio tale per cui il sistema è conduttore, l'effetto della pompa è unicamente quello di scaldare il materiale. Questa differenza può essere spiegata dal fatto che nei campioni isolanti (caratterizzati da forti correlazioni elettroniche) le eccitazioni indotte dall'impulso di pompa provocano delle transizioni elettroniche interbanda, pompando gli elettroni in siti del cristallo dove esiste una forte repulsione coulombiana, la quale provoca una variazione della struttura a bande del materiale.

# Capitolo 1

## Proprietà fisiche dei campioni

### 1.1 Proprietà fisiche del $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$

In questo capitolo si intende descrivere le proprietà strutturali del materiale  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  che è stato utilizzato per questo lavoro di tesi, contenente gli elementi chimici Bismuto, Stronzio, Lantanio, Rame e Ossigeno.

Questo materiale appartiene alla famiglia dei cuprati, ovvero quella famiglia di materiali che contengono al loro interno ossidi di rame; in questo specifico materiale l'ossido di rame  $\text{CuO}_2$  si posiziona in layer bidimensionali (vedi Figura 1.1).

Le forti correlazioni elettroniche dei piani di  $\text{CuO}_2$  sono il punto di partenza per comprendere le differenze dei sistemi superconduttori ad alta temperatura critica rispetto ai sistemi BCS convenzionali (metalli semplici). Per i sistemi High- $T_c$ , infatti, sembra non valere la descrizione Fermi-Liquid.

Questi materiali assumono delle proprietà superconduttive, le quali si manifestano a una temperatura critica  $T_c$  più alta rispetto a materiali superconduttori metallici ordinari. Per questo i cuprati vengono chiamati superconduttori ad alta temperatura critica, High Critical Temperature (*HTC*).

L'immagine 1.1 indica la struttura della cella unitaria del sistema

$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  (d'ora in poi verrà indicato con Bi2201-La), ed è evidente la sua complessità strutturale. Le dimensioni della cella sono  $a=b=5,41 \text{ \AA}$ , con asse principale  $c=25 \text{ \AA}$ .

I cuprati sono caratterizzati anche da dalle forti proprietà di anisotropia. Non fa

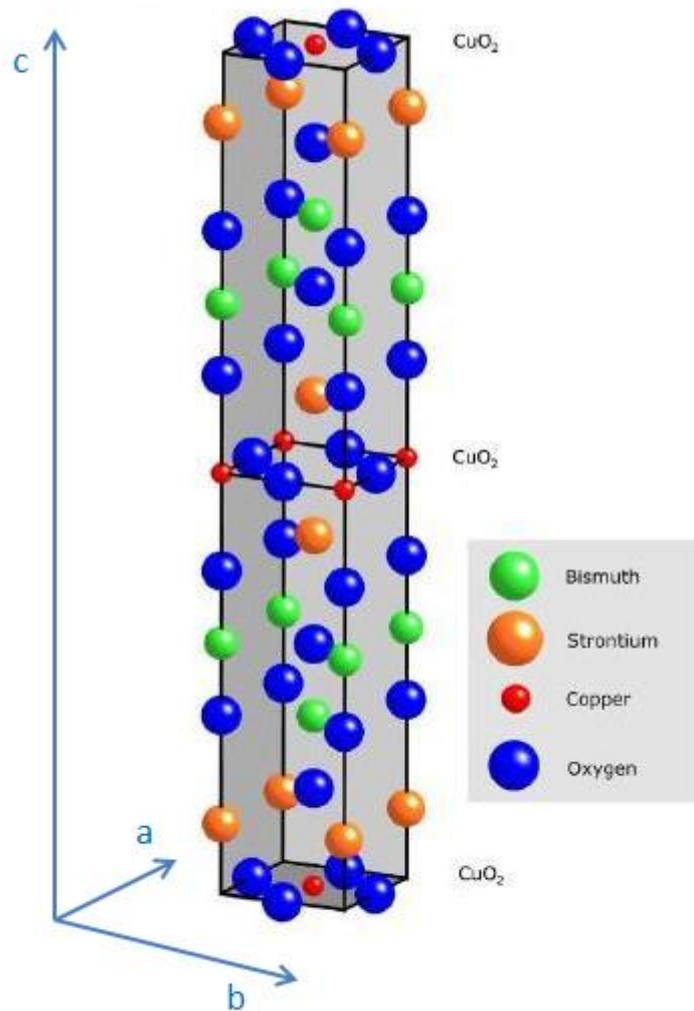


Figura 1.1: Cella unitaria del  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ . In particolare è rappresentato il caso con  $x=0$ .

eccezione il Bi2201-La che presenta, ad esempio, un'anisotropia della resistività

elettrica misurata<sup>1</sup>:

- $\rho_c = 4 - 250 \Omega \cdot \text{cm}$  lungo l'asse  $c$  della cella unitaria (vedi figura 1.1)
- $\rho_{ab} = 0,1 - 10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$  nel piano  $ab$

Il range delle misure è da attribuire alla quantità di drogante presente nel materiale considerato. Per la resistività si nota dalla figura 1.4 che, aumentando il drogaggio, migliorano le proprietà di conduzione [4].

Il drogaggio di questi materiali è un argomento di particolare importanza per questo lavoro di tesi e verrà trattato nel seguente paragrafo.

## 1.2 Drogaggio

In questo lavoro è stato utilizzato il cuprato



Il drogaggio del cristallo è regolato dal parametro stechiometrico  $x$ , infatti variando questo termine si possono ottenere cristalli underdoped se  $0,4 < x < 1$ ; optimally doped se  $x \approx 0,4$  e overdoped se  $x < 0,4$ . Questo differente rapporto stechiometrico regola la quantità degli elementi  $La$  e  $Sr$  nel cristallo che è legato alla conseguente concentrazione di *hole doping* (vacanza elettronica) indicata con il parametro  $p$  (in questa tesi considereremo solo il caso dei superconduttori drogati con buche).

Una grande concentrazione di lantanio determina un basso valore di *hole doping* e la relazione che lega il rapporto stechiometrico  $x$  e il parametro  $p$  non è di tipo lineare [1] (Vedi tabella 1.1).

---

<sup>1</sup>Le misure della resistività sono prese alla temperatura  $T=300 \text{ K}$

Il parametro  $\delta$  indica una variazione stechiometrica degli atomi di ossigeno nel reticolo cristallino.

Questa variazione è causata dal differente drogaggio nel cristallo, ed è legata in particolare all'aumento dell'elemento  $La$  regolato dal parametro  $x$  [14]. Quindi il rapporto  $La^{3+}/Sr^{2+}$  è correlato chimicamente all'eccesso di ossigeno.

Gli atomi di ossigeno si dislocano nel cristallo in due siti differenti attorno al rame (figura 1.2), sinteticamente vengono differenziati in  $O^A$  e  $O^B$  a seconda se si dispongono sui vertici o sulle facce esterne dell'ottaedro che si viene a creare. Nella figura 1.3 viene mostrata la relazione tra la concentrazione di lantanio  $x$

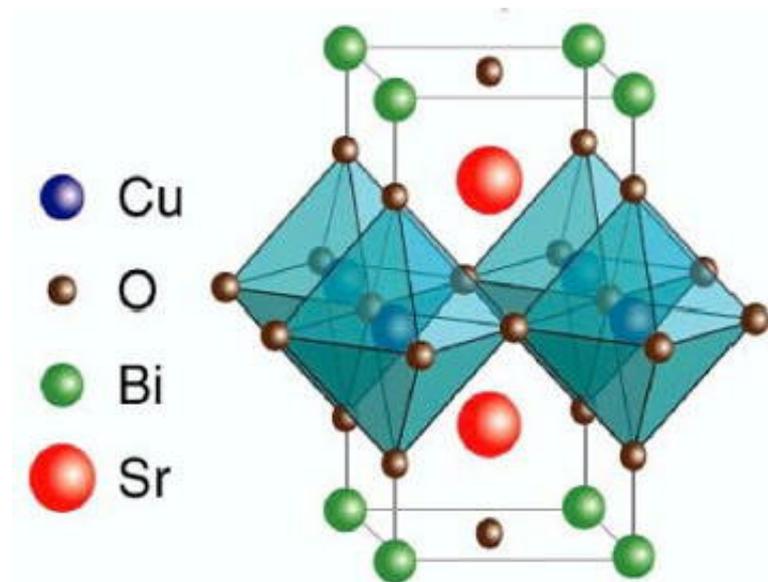


Figura 1.2: Particolare della struttura cristallina del  $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_6$ . In blu sono evidenziati gli ottaedri formati dagli atomi di ossigeno che circondano gli atomi di  $Cu$ .

e il numero di atomi di ossigeno in eccesso  $\delta = \delta_A + \delta_B$  (linea verde). Quando  $x = 1$  si ha un valore  $\delta = 0,5$  e diminuisce abbassando la concentrazione di  $La$  all'interno del materiale, in particolare per materiali overdoped  $\delta = x$ .

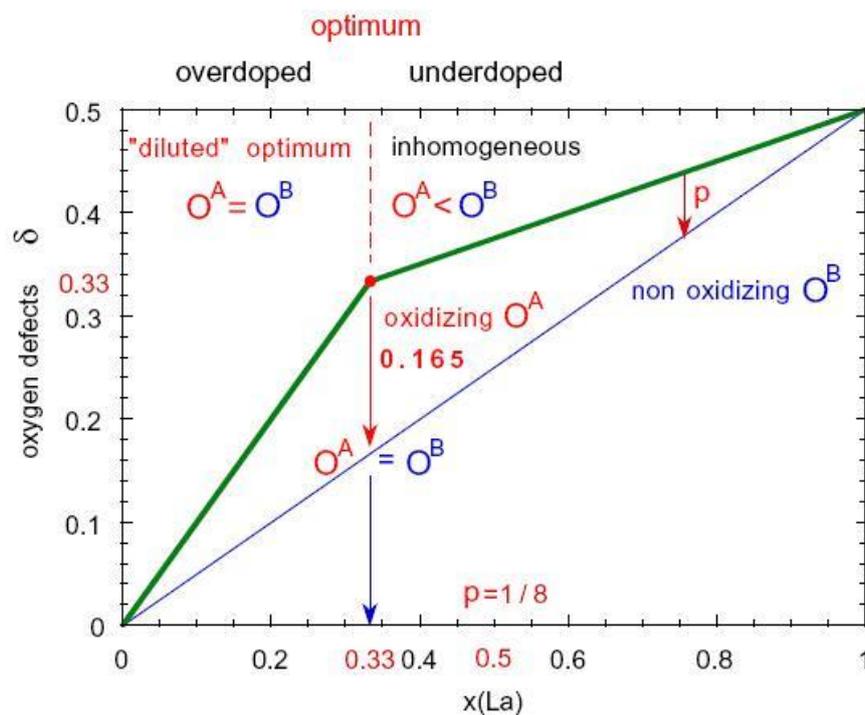


Figura 1.3: Numero di atomi di ossigeno in eccesso nei siti A e B del cristallo  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ . L'ossigeno in B compensa lo squilibrio di carica tra La e Sr, l'ossigeno in A ossida i piani rameici  $\text{CuO}_2$ . Con i vettori rossi viene indicato il numero di buche. Il maggior numero di buche è ottenuto per un valore  $x = 0.33$  [14].

I sei campioni utilizzati in questo lavoro di tesi possiedono un drogaggio  $x$  ( $0,2 \leq x \leq 1$ ) differente l'uno dall'altro che comprendono tutti i tre possibili stati di drogaggio: *underdoped*, *optimally doped* e *overdoped*.

In particolare l'*optimally doped* è il caso in cui il materiale in esame possiede la più alta temperatura di transizione a stato superconduttore ( $T_c \approx 33$  K) ed è ottenuto con un drogaggio  $x \approx 0,4$ .

Nella Tabella 1.1 vengono indicati i parametri di tutti i campioni utilizzati in questo esperimento. Si può osservare che per i casi *underdoped*  $x=1$  e  $x=0.8$  non esiste nessuna temperatura critica di transizione allo stato superconduttivo.

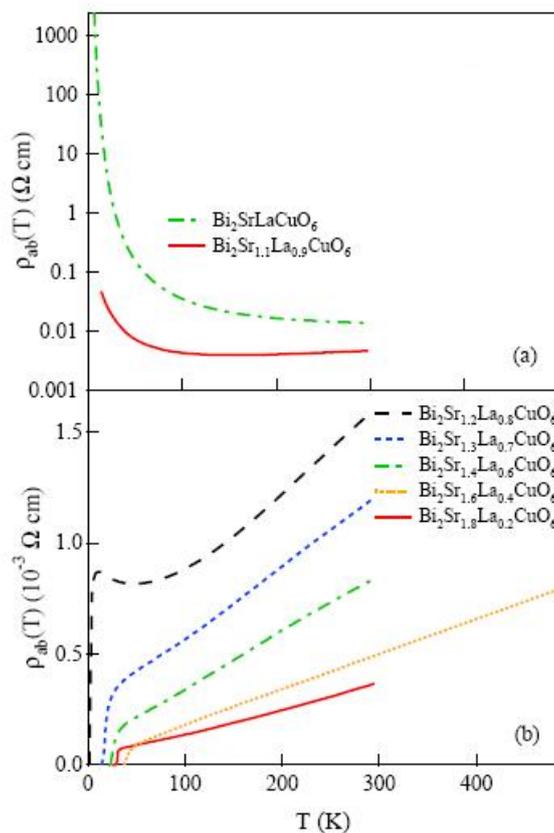


Figura 1.4: Dipendenza della temperatura della resistività del piano  $ab$  [7] per il sistema isolante (a) con  $x=0,9-1,0$  e conduttore (b) con  $x<0,9$ .

Questa osservazione è confermata anche dal diagramma delle fasi mostrato in Figura 1.5 il quale verrà discusso nel prossimo paragrafo.

### 1.3 Diagramma delle fasi

In questa sezione viene illustrato, in linea generale, un tipico diagramma delle fasi di un materiale superconduttore ad alta temperatura critica. Nella Figura 1.5 viene illustrato il diagramma delle fasi in funzione del drogaggio  $p$  e in funzione della temperatura.

Dal diagramma si evince che esistono quattro possibili fasi in cui si può trovare

$x$	$p$	$T_c$ (K)
1.0	0.03	/
0.8	0.10	/
0.7	0.12	13
0.6	0.13	17
0.4	0.16	33
0.2	0.18	19

Tabella 1.1: Tabella contenente i parametri dei campioni utilizzati per le misure.

il sistema:

- stato isolante antiferromagnetico;
- stato superconduttivo;
- stato normale;
- fase pseudogap.

Con l'aumento del drogaggio, la fase isolante antiferromagnetica scompare lasciando il posto a una fase conduttiva anisotropa (il sistema è conduttivo solo lungo le direzioni parallele ai piani  $CuO_2$  come visto in precedenza).

Raggiunto un drogaggio critico la fase superconduttiva diventa accessibile ad una  $T_c$  la quale aumenta al crescere del parametro  $x$  fino a raggiungere un massimo in corrispondenza del drogaggio ottimale.

Nella zona underdoped, al di sopra della  $T_c$ , tale gap persiste anche se il sistema non è più superconduttivo [15]. Ciò sembra indicare una forma di "pairing" tra gli elettroni anche nello stato di pseudogap. Sull'interpretazione di questo fenomeno il dibattito è ancora aperto.

Per avere uno stato superconduttivo è necessario partire da uno stato normale

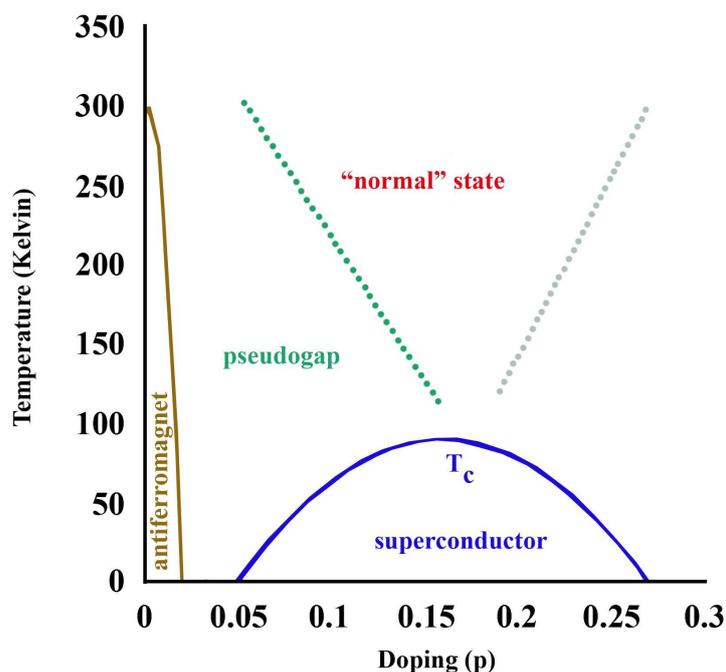


Figura 1.5: Diagramma delle fasi di un hole-doped cuprate. Le linee continue rappresentano le vere transizioni di fase termodinamiche. Le linee tratteggiate rappresentano un comportamento intermedio del materiale. Figura presa da [3].

conduttore ed è possibile ottenerlo drogando il cristallo di partenza; le proprietà conduttive di questi materiali non possono essere spiegate con la semplice teoria delle bande, ma è necessario applicare la teoria degli isolanti di *Mott* (o di *charge-transfer*) che verrà esposta nel prossimo paragrafo.

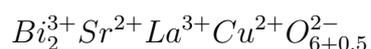
## 1.4 Isolanti di Mott/charge-transfer

Gli isolanti di Mott e di charge-transfer sono una classe di materiali in cui ci si aspetta un'alta conducibilità elettrica in base alla convenzionale teoria a bande, ma che di fatto sono degli isolanti. Infatti considerando come esempio il caso di drogaggio nullo ( $x=1$ ) si nota che il materiale risulterebbe essere conduttore, ma sperimentalmente questo non è verificato; al contrario il materiale è un isolante

e presenta una gap di 2 eV [17].

In materiali con strette bande di conduzione, gli elettroni occupano orbitali ben localizzati energeticamente e sono soggetti ad una forte repulsione coulombiana che ostacola la conduzione. Questi materiali sono detti "fortemente correlati". Nei metalli ordinari il problema non sussiste, perché gli orbitali- $d$  sono poco energetici e completamente occupati.

Per spiegare meglio questo effetto, prendendo in esame il nostro materiale, bisogna tenere in considerazione gli stati di ossidazione di ciascun elemento della cella unitaria:



da qui si osserva che il rame cedendo due elettroni assumerebbe una configurazione elettronica esterna  $3d^9$ . Questa configurazione produrrebbe una banda semipiena, che per la teoria delle bande, sarebbe responsabile della conduzione del materiale.

Come già detto questo non avviene e la teoria a bande non è adatta a descrivere questi materiali, si utilizza la teoria degli isolanti di Mott (o di charge-transfer) la quale prevede che la banda  $3d^9$  del rame si divide in due sottobande di cui una piena e una vuota. Questa teoria spiega perché sperimentalmente il materiale con drogaggio nullo è isolante e le motivazioni sono da attribuire alle forti correlazioni elettroniche del materiale e alla poca dispersione in energia della banda  $3d$  del rame.

Il movimento di un elettrone necessario alla conduzione è ostacolato da un potenziale costituito dalla repulsione intra-atomica (vedi figura 1.6).

Inoltre, viene fatta la distinzione tra gli isolanti di Mott e gli isolanti di Charge

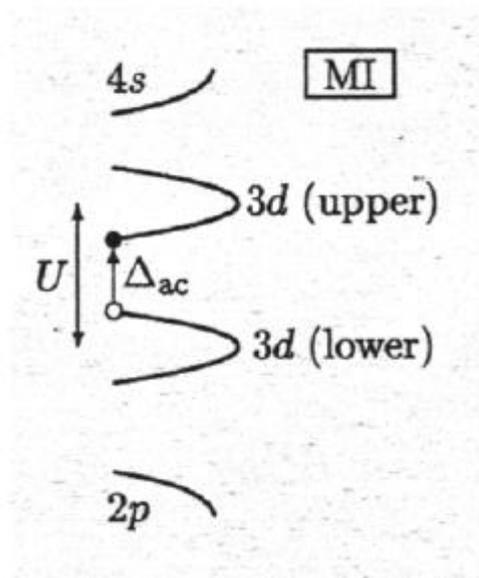


Figura 1.6: Rappresentazione molto semplificata della densità degli stati per un Isolante di Mott(MI). Immagine da [13].

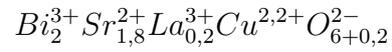
Transfer. Essi vengono distinti per le differenti transizioni elettriche che portano il sistema dallo stato fondamentale a uno stato eccitato (gap elettronica).

In particolare per gli isolanti di Mott le transizioni elettroniche avvengono tra le due sottobande 3d del rame (vedi figura 1.6). Si dicono invece Isolanti di Charge-Transfer (CTI) quelli per i quali l'eccitazione minima comporta la rimozione di un elettrone dalle bande 2p dell'ossigeno verso la prima sottobanda vuota del rame. Il materiale da noi utilizzato è del secondo tipo.

In genere gli ossidi rameici diventano conduttori solo con opportuni drogaggi ottenendo così un'eccesso di carica (nel nostro caso delle buche) localizzata nei piani  $CuO$  della cella unitaria.

Partendo dalla composizione base con drogaggio nullo  $x = 1$  si sostituisce un certo quantitativo di  $Sr$  al  $La$ ; consideriamo ad esempio il caso con drogaggio

$x = 0,2$  (overdoped)



come si può notare per bilanciare le cariche il rame è costretto a cedere in media una frazione di carica. Questo genera come conseguenza delle sottobande  $3d$  del rame semipiene che sono responsabili della conduzione del materiale.

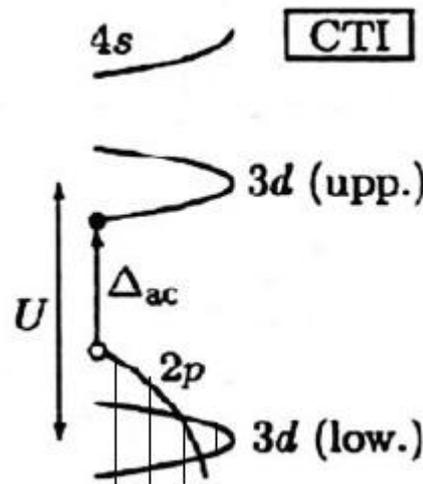


Figura 1.7: Rappresentazione molto semplificata della densità degli stati per un Isolante di Charge-Transfer (CTI). Immagine da [13].

## Capitolo 2

# Proprietà ottiche

### 2.1 Modello di Drude-Lorentz

In questa sezione viene descritta la teoria classica di assorbimento e dispersione della luce, la quale è riassunta dal modello di Lorentz e dal modello di Drude.

Il modello di Lorentz descrive bene il comportamento dei materiali isolanti e modella le transizioni interbanda dirette.

Il modello di Drude descrive il comportamento degli elettroni liberi presenti nei conduttori metallici e modella le transizioni intrabanda.

#### 2.1.1 Modello Lorentz

Consideriamo un atomo i cui elettroni sono legati al nucleo come una piccola massa può essere legata ad una massa più grande attraverso una molla, questo in sintesi è il modello di Lorentz.

Il moto di un elettrone legato al nucleo è dunque descritto da un oscillatore forzato e smorzato<sup>1</sup>:

---

<sup>1</sup>Le lettere in grassetto rappresentano grandezze vettoriali.

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}(t)}{dt^2} = -m\omega_0^2 \mathbf{r}(t) - m\Gamma \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} - e\mathbf{E}_{Loc}(t) \quad (2.1)$$

dove  $m$  è la massa dell'elettrone mentre  $e$  è la grandezza della sua carica.

L'elettrone è soggetto a un campo elettromagnetico locale  $\mathbf{E}_{Loc}$  (termine forzante) che lo fa oscillare attorno alla sua posizione di equilibrio.

Il termine  $m\Gamma dr/dt$  rappresenta la componente dissipativa del moto e descrive la perdita di energia dell'oscillatore.

Nell'equazione 2.1 sono state introdotte alcune approssimazioni:

- si assume che la massa del nucleo sia infinita; in questo modo si può trascurare la sua oscillazione (approssimazione plausibile in quanto la massa di un elettrone è circa 1820 volte più piccola rispetto a quella di un neutrone e di un protone);
- viene trascurata la forza di Lorentz a cui sono soggetti gli elettroni; cioè viene trascurato il termine  $-\frac{e}{c}(\mathbf{v} \times \mathbf{b})$ , perché l'elettrone è legato e le velocità in gioco sono  $v \ll c$ .

Utilizzando le trasformate di Fourier si possono riscrivere le equazioni precedenti in funzione della frequenza anziché del tempo<sup>2</sup>.

Si ottiene una soluzione dell'equazione 2.1 in funzione della frequenza del tipo:

$$\mathbf{r}(\omega) = \frac{-e\mathbf{E}_{Loc}(\omega)}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (2.2)$$

si può ottenere il valore del dipolo indotto ( $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}$ ) del tipo<sup>3</sup>

<sup>2</sup> $\mathbf{E}(t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \mathbf{E}(\omega) \exp^{-i\omega t}$ ,  $\mathbf{r}(t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \mathbf{r}(\omega) \exp^{-i\omega t}$

<sup>3</sup>Da ora in poi in questo capitolo verrà sottintesa la dipendenza dalla frequenza dei campi e dalla polarizzazione.

$$\mathbf{p} = \frac{e^2 \mathbf{E}_{Loc}}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (2.3)$$

Ora assumiamo che  $\mathbf{r}$  sia tale che esista una relazione lineare tra il momento di dipolo  $\mathbf{p}$  e il campo  $\mathbf{E}_{Loc}$

$$\mathbf{p} = \alpha(\omega) \mathbf{E}_{Loc} \quad (2.4)$$

con  $\alpha(\omega)$  dipendente dalla frequenza e definita come polarizzabilità atomica. Dalle equazioni 2.3 e 2.4 la polarizzabilità per un atomo con un elettrone è

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (2.5)$$

A causa del termine di smorzamento  $\Gamma$  la polarizzabilità atomica risulta essere una grandezza complessa, per questo motivo  $\alpha$  non si trova ad essere in fase con il campo elettrico applicato.

Se nel sistema ci sono un certo numero di atomi per unità di volume  $N$  (densità atomica), la polarizzazione macroscopica risulta

$$\mathbf{P} = N \langle \mathbf{p} \rangle = N\alpha(\omega) \langle \mathbf{E}_{Loc} \rangle \quad (2.6)$$

Si definisce  $\chi = N\alpha(\omega)$  che prende il nome di suscettività elettrica macroscopica

$$\mathbf{P} = \chi \langle \mathbf{E}_{Loc} \rangle \quad (2.7)$$

Ora viene fatta un'approssimazione importante, ovvero che  $\langle \mathbf{E}_{Loc} \rangle = \mathbf{E}$ , uguaglianza che in generale non è vera in quanto  $\langle \mathbf{E}_{Loc} \rangle$  è il valore medio del campo elettrico che agisce su ogni sito atomico.

Siamo ora in grado di dare un'espressione per la funzione dielettrica in termini della polarizzabilità atomica  $\alpha(\omega)$ . Definiamo prima:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \quad (2.8)$$

dove  $\mathbf{D}$  è il campo elettrico esterno.

Dall'equazione 2.6 e 2.8 otteniamo:

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi N \alpha(\omega) = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (2.9)$$

Si può separare la parte reale ( $\epsilon_1$ ) e la parte immaginaria ( $\epsilon_2$ )

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) &= 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \Gamma^2 \omega^2} \\ \epsilon_2(\omega) &= \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{\Gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \Gamma^2 \omega^2} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Se si considera un atomo con molti elettroni la frequenza naturale di oscillazione può essere diversa per ogni elettrone:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N_j}{(\omega_{j0}^2 - \omega^2) - i\Gamma_j \omega} \quad (2.11)$$

con  $\sum_j N_j = N$ .

L'equazione 2.11 descrive una trattazione puramente classica, in questo modello le  $\omega_{j0}$  sono definite come frequenze proprie dell'oscillatore.

Nel caso quantistico bisogna tenere conto delle probabilità di transizione dell'elettrone da uno stato iniziale  $\psi_i$  a uno stato finale  $\psi_f$  [10] la cui differenza di energia è espressa dal termine  $\hbar\omega_j$ . La probabilità di transizione in meccanica quantistica è definita

$$|\langle \psi_f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \psi_i \rangle|^2$$

che può essere riassunto nel nostro modello da un parametro  $f_j$  denominato *forza dell'oscillatore*.

Per atomi liberi deve essere soddisfatta la regola di somma

$$\sum_j f_j = 1$$

Ora si può esprimere la funzione dielettrica che tiene conto degli effetti quantistici

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\Gamma_j \omega} \quad (2.12)$$

Definiamo con il nome di frequenza di plasma  $\omega_p$  la frequenza per cui il termine

$\epsilon_1$  è nullo<sup>4</sup>.

Questa frequenza si ricava per  $\omega \gg \omega_0 \gg \Gamma$  dalla prima delle equazioni 2.10 e si ottiene

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m} \quad (2.13)$$

### 2.1.2 Modello di Drude

Il modello di Drude si può ottenere direttamente dal modello di Lorentz ponendo il termine della forza elastica  $m\omega_0 r^2 = 0$ , ovvero imponendo una frequenza propria di oscillazione dell'elettrone  $\omega_0 = 0$ .

Questo modello descrive bene i sistemi metallici, infatti gli elettroni si possono definire liberi perché non risentono di una particolare interazione elettronica con il nucleo.

Dunque se imponiamo  $\omega_0 = 0$  le equazioni 2.10 diventano

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) &= 1 - \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{1}{\omega^2 + \Gamma^2} \\ \epsilon_2(\omega) &= \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{\Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Il termine di smorzamento  $\Gamma$  ha origine dall'interazione tra gli elettroni e le vibrazioni o le impurezze del reticolo (scattering elettrone-fonone) ed è anche legato al tempo di cammino libero medio  $\tau$  degli elettroni, ovvero il tempo che intercorre mediamente tra un urto e il successivo:

<sup>4</sup>L'oscillazione di plasma è un'oscillazione collettiva degli elettroni che persiste anche in assenza di un campo elettrico esterno [10], se non c'è un meccanismo di smorzamento l'oscillazione continua nel tempo.

$$\Gamma = \frac{1}{\tau}$$

si possono riscrivere le funzioni dielettriche

$$\begin{aligned}\epsilon_1(\omega) &= 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \epsilon_2(\omega) &= \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}\end{aligned}\tag{2.15}$$

esiste un legame tra le funzioni dielettriche e la conducibilità ottica

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \epsilon_2(\omega)$$

che deriva dalle equazioni di Maxwell [11]

$$\sigma_1(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_p^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

## 2.2 Legami tra le funzioni ottiche

Le proprietà ottiche in spettroscopia vengono descritte attraverso la funzione dielettrica  $\epsilon(\omega, T)$ ; è una funzione causale che descrive l'effetto dell'interazione della radiazione elettromagnetica con il mezzo.

Questa funzione comprende una parte reale  $\epsilon_1(\omega, T)$  legata alla propagazione della luce nel mezzo, e una parte immaginaria  $\epsilon_2(\omega, T)$  che è legata, invece, a

effetti di assorbimento della radiazione da parte del materiale:

$$\begin{aligned}\epsilon(\omega, T) &= \epsilon_1(\omega, T) + i\epsilon_2(\omega, T) \\ &= \epsilon_1(\omega, T) + i\frac{4\pi\sigma_1(\omega, T)}{\omega}\end{aligned}\tag{2.16}$$

dove  $\sigma_1$  è la parte reale della conducibilità e  $\omega$  è la frequenza dell'onda elettromagnetica incidente <sup>5</sup>.

La funzione dielettrica dipende dalla struttura a bande del materiale, in quanto l'interazione elettromagnetica avviene attraverso le transizioni interbanda o intrabanda permesse agli elettroni.

La funzione dielettrica è anche legata a tutte le proprietà ottiche del materiale: indice di rifrazione, riflettività e coefficiente di assorbimento del materiale.

La parte reale  $\epsilon_1(\omega)$  e la parte immaginaria  $\epsilon_2(\omega)$  sono legate tra loro attraverso le trasformate di Kramers-Kronig (trasformate di KK).

Le trasformate di Kramers-Kronig sono relazioni matematiche che collegano la parte reale e la parte immaginaria di qualsiasi funzione complessa che risulta essere analitica nel semipiano superiore del piano complesso. Queste relazioni sono spesso utilizzate per legare la parte reale a quella immaginaria di funzioni di risposta causali nei sistemi fisici, nel nostro caso:

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi}P \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega',\tag{2.17a}$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi}P \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega'\tag{2.17b}$$

dove  $P$  sta a indicare la parte principale dell'integrale.

---

<sup>5</sup>Da ora in poi verrà sottintesa la dipendenza dalla temperatura.

Queste ultime relazioni sono molto comode dal punto di vista pratico perché permettono di calcolare tutte le proprietà ottiche del materiale conoscendo soltanto una delle due componenti della funzione dielettrica  $\epsilon(\omega)$ .

La funzione dielettrica  $\epsilon(\omega)$  è anche legata all'indice di rifrazione complesso  $\tilde{n}(\omega)$ :

$$\epsilon(\omega) \equiv \tilde{n}^2(\omega) \quad (2.18)$$

con  $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ .

Viene definito indice di rifrazione la parte reale  $n(\omega)$ , mentre  $k(\omega)$  è definito come coefficiente di dispersione (o estinzione). Quindi dalle equazioni 2.16 e 2.18 si riescono a estrarre le seguenti uguaglianze:

$$\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) + k^2(\omega), \quad (2.19a)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega). \quad (2.19b)$$

Se si vogliono ottenere invece gli indici di rifrazione <sup>6</sup>:

$$n = \sqrt{\frac{|\epsilon| + \epsilon_1}{2}}, \quad (2.20a)$$

$$k = \sqrt{\frac{|\epsilon| - \epsilon_1}{2}}. \quad (2.20b)$$

Da queste relazioni è possibile ottenere il coefficiente di riflessione nel caso in

---

<sup>6</sup>Viene sottintesa la dipendenza dalla frequenza  $\omega$  per non appesantire la scrittura.

cui si abbia incidenza normale dell'onda elettromagnetica sulla superficie del materiale [10]

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} = \left| \frac{1 - \sqrt{\epsilon}}{1 + \sqrt{\epsilon}} \right|^2 \quad (2.21)$$

Si introduce ora la conducibilità ottica definita dalla relazione

$$\vec{J}(\omega) = \sigma(\omega) \vec{E}(\omega)$$

La parte immaginaria  $\epsilon_2(\omega)$  è legata alla parte reale di  $\sigma(\omega)$  dalla relazione già mostrata nell'equazione 2.16:

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi\sigma_1}{\omega}$$

La parte reale  $\sigma_1$  è anche legata al coefficiente di assorbimento  $\alpha$  di un'onda elettromagnetica da parte del materiale (l'assorbimento è dato da  $I = I_0 \exp^{-\alpha z}$ ) con:

$$\alpha = \frac{4\pi\sigma_1}{nc} \quad (2.22)$$

Quelle descritte fino ad ora sono trattazioni generali.

Se consideriamo nello specifico un materiale superconduttore [6] si ottiene attraverso il modello di Drude combinato con un modello a due fluidi  $i = n, s$  (stato normale  $n$ , stato superconduttore  $s$ ) un'espressione per la conducibilità:

$$\begin{aligned}\sigma_i(\omega) &= \sigma_{1i}(\omega) - i\sigma_{2i}(\omega) \\ &= (n_i e^2 \tau_i / m) / (1 + i\omega\tau_i)\end{aligned}\tag{2.23}$$

inoltre definendo  $\sigma_{0i} \equiv n_i e^2 \tau_i / m^*$  si ottiene

$$\begin{aligned}\sigma_{1i}(\omega) &= \sigma_{0i}(\omega) / (1 + \omega^2 \tau_i^2), \\ \sigma_{2i}(\omega) &= \sigma_{0i}(\omega) \omega \tau_i / (1 + \omega^2 \tau_i^2)\end{aligned}\tag{2.24}$$

Se ora vogliamo descrivere gli elettroni responsabili della superconduzione bisogna assumere che  $\tau_s$  (tempo di rilassamento) tenda a  $\infty$ , così la  $\sigma_{1s}$  diventa:

$$\sigma_{1s} = \frac{\pi}{2} (n_s e^2 / m) \delta(\omega)\tag{2.25}$$

Complessivamente la parte reale e la parte immaginaria della conduzione diventano:

$$\begin{aligned}\sigma_1(\omega) &= (\pi n_s e^2 / 2m) \delta(\omega) + n_n e^2 \tau_n / m, \\ \sigma_2(\omega) &= n_s e^2 / \omega m.\end{aligned}\tag{2.26}$$

In questo modo si intende anche sottolineare il fatto che non tutti gli elettroni che partecipano alle proprietà ottiche per  $T > T_c$  condensano quando  $T < T_c$ , ma una parte rimane nello stato normale, in una sorta di modello a due fluidi.

Il passaggio successivo consiste nel separare, per ciascuno dei contributi regolari, il contributo delle transizioni intrabanda (di elettroni liberi, alla Drude) da

quello delle transizioni interbanda (per elettroni legati, alla Lorentz), che si ha a frequenze maggiori.

### 2.3 Extended Drude Model and Bosonic Glue

Fino ad ora sono stati esposti dei modelli molto semplici, ma che singolarmente non forniscono dei risultati soddisfacenti se utilizzati alla descrizione di materiali reali.

Infatti la riflettività dei materiali reali, analizzati su un ampio spettro di frequenze, presenta sia una componente di Drude sia una serie di componenti di Lorentz.

Nella figura 2.1 vengono mostrate alcune misure della parte reale della conducibilità per vari campioni con drogaggio differente ed a temperature differenti. Si nota che il picco di Drude (ovvero la componente a basse frequenze) è molto più intenso per i campioni con drogaggio non nullo, in effetti aumentando il drogaggio migliora anche la conduzione elettrica del materiale, quindi il cristallo risulta avere un comportamento metallico; questo è in accordo con quanto detto nel primo capitolo.

Nel caso di campioni underdoped, in particolare per i campioni  $x=1,0$  e  $x=0,9$ , la componente di Lorentz risulta essere molto più intensa ed è dovuta ad una serie di transizioni elettroniche interbanda.

Il modello esteso che viene descritto in questo paragrafo deve tener conto di tutte le componenti in modo da interpretare al meglio i dati ottenuti sperimentalmente, partendo dal modello di Drude che permette di trattare le transizioni elettroniche intrabanda si aggiungono degli oscillatori di Lorentz che descrivono le possibili transizioni interbanda [12]:

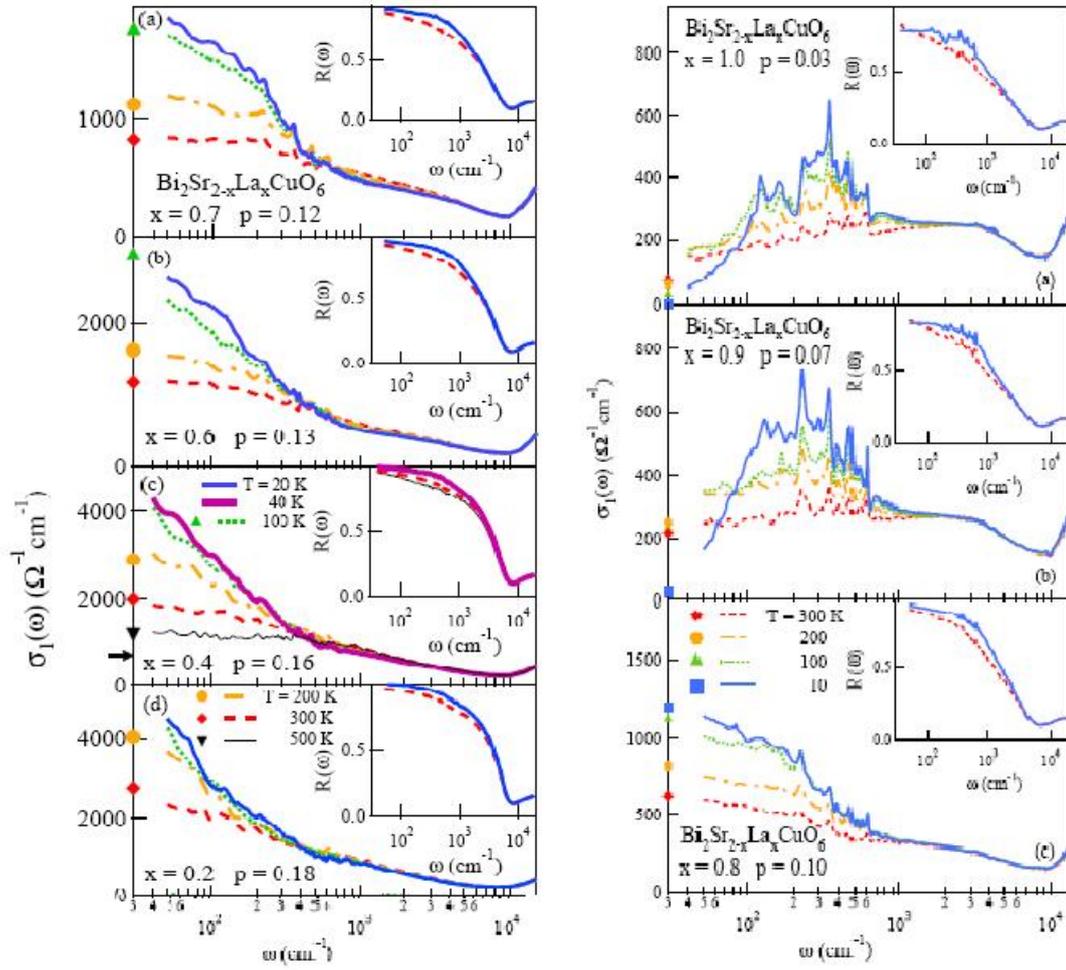


Figura 2.1: Misure della parte reale della conducibilità ottica  $\sigma_1$  in funzione della frequenza e per differenti temperature e differente drogaggio [1].

$$4\pi\sigma(\omega) = \frac{\omega_{pD}^2}{1/\tau_D + i\omega} + \frac{\sum_j \omega_{pj}^2 \omega}{i(\omega_j^2 - \omega^2) + \omega/\tau_j} \quad (2.27)$$

il primo termine tiene conto della componente di Drude e il secondo termine descrive una serie di oscillatori di Lorentz, questo è il punto di partenza per definire il modello di Drude esteso.

Di seguito non verrà esposta tutta la trattazione teorica. Concettualmente,

comunque, il modello esteso di Drude non è semplicemente la somma del modello di Lorentz e del modello di Drude.

Infatti nei sistemi fortemente correlati il tempo di scattering  $\tau$  (che compare nel modello di Drude) è funzione della frequenza e non è un semplice parametro costante come invece è stato introdotto per la descrizione dei materiali metallici. Per quanto detto si ottiene che la conducibilità ottica nel modello di Drude esteso si può scrivere [2], [20]:

$$\sigma(\omega, T) = \frac{\omega_p^2}{i4\pi} \int_0^\infty \frac{f(\omega + \epsilon, T) - f(\epsilon, T)}{\omega - \Sigma(\omega + \epsilon, T) + \Sigma^*(\omega, T)} d\epsilon \quad (2.28)$$

dove  $f(\omega, T)$  è la distribuzione di Fermi-Dirac alla temperatura  $T$ .

La  $\Sigma(\omega, T)$  è denominata funzione di *self-energy* ed è dipendente dalla frequenza:

$$\Sigma(\omega, T) = \int_0^\infty \Pi(\Omega) L(\omega, \Omega, T) d\Omega \quad (2.29)$$

La *self-energy* contiene nel suo interno altre due funzioni  $\Pi(\Omega)$  e  $L(\omega, \Omega, T)$ . La prima funzione chiamata *bosonic glue* è una grandezza adimensionale indipendente dalla temperatura ma dipendente dalla frequenza. Questa funzione è determinata dall'intensità dell'accoppiamento degli elettroni con i fononi e con tutte le altre eccitazioni di origine elettronica, come ad esempio le fluttuazioni dell'ordinamento di spin del sistema.

La funzione  $L$  invece è indipendente dal tipo di materiale e tiene conto della popolazione delle eccitazioni in funzione della temperatura.

Nella figura 2.2 vengono mostrate le *bosonic glue* ottenute in Rif. [18] per differenti materiali, differenti drogaggi e differenti temperature. Due caratteris-

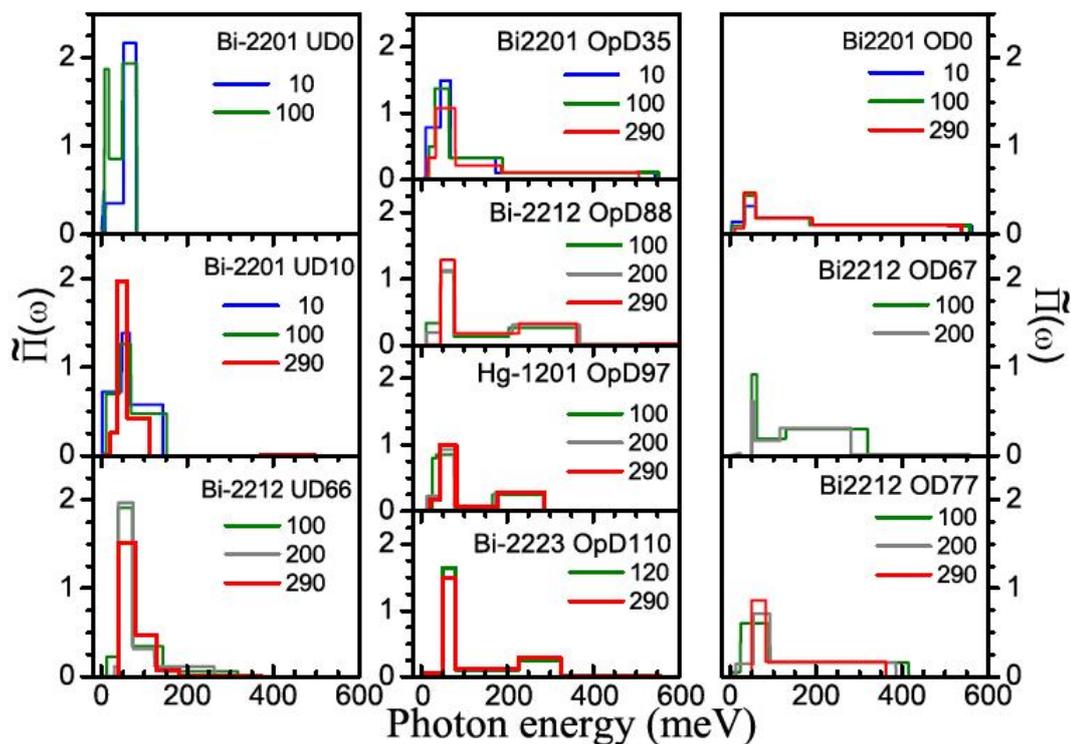


Figura 2.2: Funzione  $\tilde{\Pi}(\omega)$  dell'accoppiamento elettrone-fonone per diversi drogaggi del Bi2201-La (10 K, 100 K, 290 K) e del Bi2212, per l'optimaly doped Bi2223 e Hg1201 (100 K, 200 K, 290 K). I campioni sono ordinati dal underdoped a overdoped (da sinistra a destra) e dalla più bassa  $T_c$  alla più alta (dall'alto al basso).

tiche principali possono essere osservati dalla figura 2.2: un picco a 50-60 meV e uno spettro piatto e continuo che si estende fino a 300-400 meV. Vi è una chiara tendenza di una contrazione del continuo a energie più basse quando la concentrazione dei portatori di carica è ridotta. Inoltre, l'intensità e la larghezza del picco a 50-60 meV sono essenzialmente indipendenti dalla temperatura.

Quanto visto sino ad ora ci sarà utile per riprodurre la riflettività misurata in condizioni di equilibrio nel Bi2201-La. Nel prossimo paragrafo infatti verranno mostrati i risultati dei fit ottenuti con il formalismo del modello di Drude esteso.

## 2.4 Misure all'equilibrio della riflettività del Bi2201-La

In questa sezione vengono riportati i dati della riflettività misurata all'equilibrio su campioni di Bi2201-La con diverso drogaggio..

Nei grafici seguenti la linea nera rappresenta i fit delle misure.

L'analisi all'equilibrio è stata fatta per due campioni con diverso drogaggio; uno optimally doped ( $x=0,4$ ) e uno underdoped ( $x=0,8$ ).

L'analisi di fit è stata eseguita utilizzando un approccio che tiene in considerazione i contributi dei due tipi di transizioni (transizione interbanda e transizione intra-band) già trattato in precedenza con il modello di Drude esteso, in particolare si fa riferimento alle equazioni 2.28 e 2.29.

Per basse energie il contributo dominante è dovuto a una risposta alla Drude,

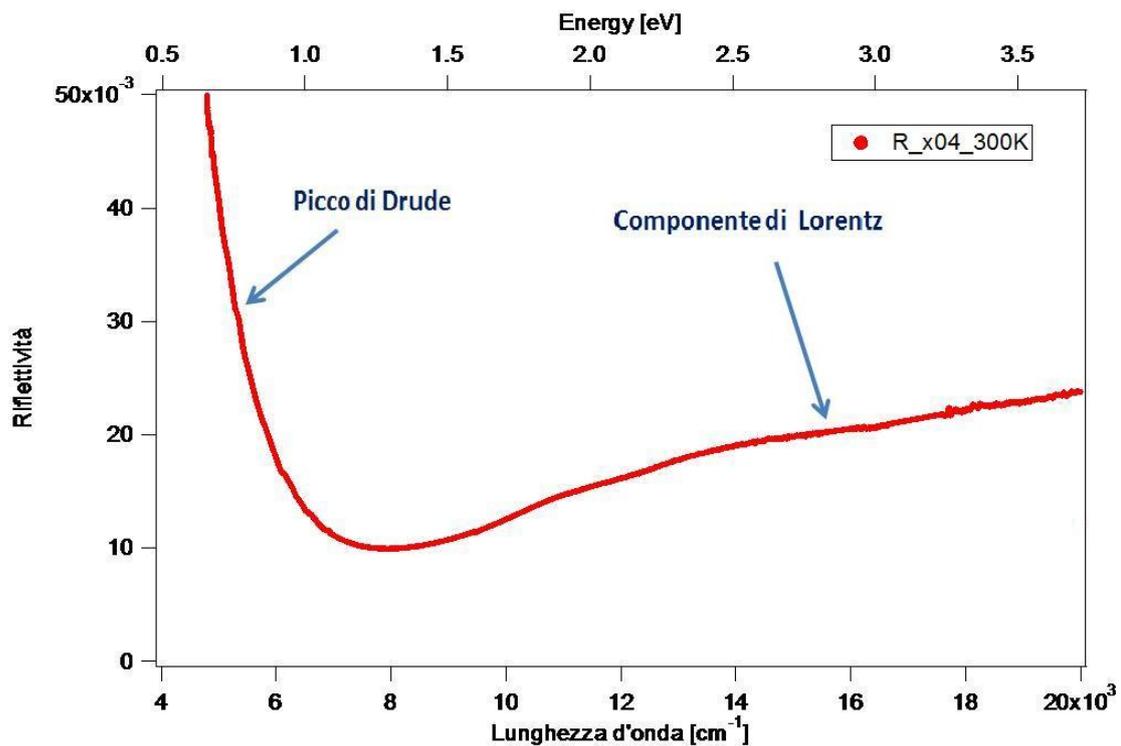


Figura 2.3: Riflettività all'equilibrio per un cristallo Bi2201-La con drogaggio  $x = 0,4$  (optimally doped) alla temperatura di 300 K.

mentre per energie maggiori nel sistema si generano transizioni intrabanda definite dal modello di Lorentz come viene mostrato in figura 2.3.

Come si può notare dai grafici in figura 2.4 esiste una differenza apprezzabile tra la riflettività misurata all'equilibrio del cristallo underdoped e quella del cristallo optimally doped, infatti il materiale optimally doped a basse frequenze ha un comportamento decisamente più metallico rispetto al materiale underdoped.

Questa considerazione la si evince analizzando i grafici di figura 2.4; infatti si osserva che la frequenza di plasma (frequenza vicino alla quale si ha una brusca diminuzione del picco di Drude) è maggiore per il campione  $x = 0.4$  e ciò significa che quest'ultimo possiede un numero più elevato di portatori di carica.

Quindi i fit vengono eseguiti sfruttando il modello di Drude esteso, in particolare viene utilizzata l'equazione 2.28. Inizialmente vengono impostate le temperature  $T_c = T_b = 300$  K della funzione  $L$  dell'equazione 2.29.

Vengono anche definiti una serie di oscillatori di Lorentz che simulano le transizioni interbanda permesse dal sistema preso in considerazione. Tutti i parametri dell'extended Drude model e degli oscillatori di Lorentz sono riportati in Tabella 2.1

Dai grafici di figura 2.4 si osserva che i fit ottenuti attraverso il modello di Drude esteso interpretano bene i dati sperimentali i cui parametri sono riportati in tabella 2.1.

In seguito questi parametri verranno confrontati con i risultati ottenuti dalla misura della riflettività fuori equilibrio.

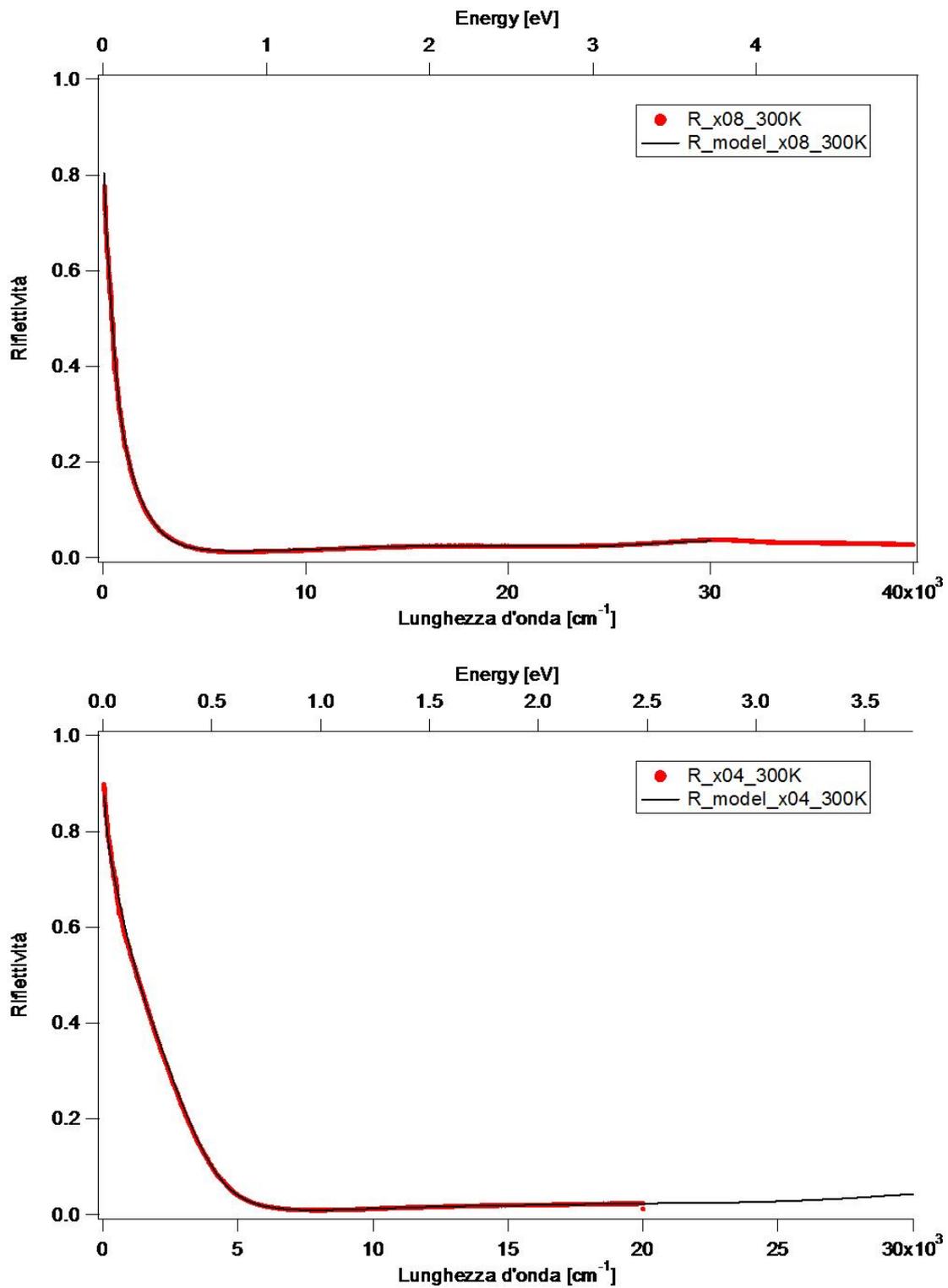


Figura 2.4: Riflettività all'equilibrio per due cristalli Bi2201-La con drogaggio  $x = 0,8$  (isolante) e  $x = 0,4$  alla temperatura di 300 K.

<i>Parametri</i>	<i>x=0,4</i>	<i>x=0,8</i>
$\epsilon_{\infty}$	1,23	1,22
$\omega_p$	6634,5	2840,7
$\Gamma_{imp}$	2,74082e-06	2,74082e-06
T	300	300
$\omega_1$	1000	2521,4
$\omega_{p1}^2$	0	4307
$\gamma_1$	1000	8462
$\omega_2$	12017	14045
$\omega_{p2}^2$	661,88	1166,7
$\gamma_2$	2504,6	3245,6
$\omega_3$	14834	17276
$\omega_{p3}^2$	1429,7	3812,1
$\gamma_3$	3441,6	6185,7
$\omega_4$	21296	22056
$\omega_{p4}^2$	6656,6	6820
$\gamma_4$	13483	9263,2
$\omega_5$	31352	30725
$\omega_{p5}^2$	13402	11126
$\gamma_5$	8540,1	8540,1
$\omega_6$	35146	35146
$\omega_{p6}^2$	18374	0
$\gamma_6$	32000	32000
$\omega_7$	40753	39325
$\omega_{p7}^2$	5,9718	20279
$\gamma_7$	7705,1	16453

Tabella 2.1: Valori risultanti dal fit delle misure all'equilibrio per i due campioni  $x=0,4$  e  $x=0,8$  alla temperatura  $T=300$  K.

## 2.5 Proprietà fuori equilibrio

In questo paragrafo vengono esposti alcuni modelli per poter descrivere le dinamiche delle proprietà ottiche in condizioni di fuori equilibrio dei cuprati studiati.

In questo lavoro di tesi, infatti, sono state effettuate misure in condizioni di non equilibrio attraverso l'utilizzo di una tecnica chiamata *Pump and Probe* che verrà meglio illustrata in seguito.

In questa sezione si può accennare che attraverso un fascio laser impulsato (Pump) si può eccitare il cristallo superconduttore analizzato; l'effetto è quello di scaldare impulsivamente il gas di elettroni, i quali termalizzano ad una temperatura elettronica iniziale  $T_e(0)$  in tempi dell'ordine delle decine dei femtosecondi. In questa prima fase si ipotizza che le vibrazioni reticolari non risentano dell'eccitazione. Questa approssimazione è giustificata dal fatto che il calore specifico elettronico è molto più elevato del calore specifico reticolare, ma impone che l'impulso di luce deve essere molto stretto nel tempo in modo da interagire ed eccitare unicamente il sistema elettronico.

Al tempo  $t = 0$  si assume che gli elettroni si trovino in equilibrio tra loro, ma che siano fuori equilibrio rispetto all'intero sistema dei fononi responsabili delle vibrazioni reticolari.

Per tempi successivi  $t > 0$  il sistema elettronico eccitato si rilassa cedendo energia attraverso processi di scattering con i fononi; questi tempi d'interazione sono dell'ordine delle centinaia di femtosecondi.

Lo scambio di energia continua fino a quando la temperatura elettronica equivale a quella fononica, se si trascura la dissipazione del calore, la temperatura di equi-

librio finale sarà maggiore della temperatura iniziale  $T_0$ .

Assumiamo che la variazione di riflettività sia causata dalla variazione di temperatura elettronica  $\Delta T_e$  e dalla variazione della temperatura del reticolo  $\Delta T_l$ ; tenendo sempre presente che i due contributi incidono sulla riflettività:

$$\Delta R(t) = a\Delta T_e(t) + b\Delta T_l(t)$$

come verrà illustrato nel prossimo paragrafo queste due temperature sono legate alla costante di accoppiamento elettrone-fonone  $\lambda$  (vedi equazione 2.32).

La dinamica delle due temperature può essere riprodotta attraverso alcuni modelli; di seguito ne verranno brevemente descritti due:

- modello a due temperature,
- modello a tre temperature.

Il primo è un modello semplificato che tiene conto unicamente dell'interazione tra il gas di elettroni eccitati con l'intero sistema di fononi del cristallo.

Il modello a tre temperature è un modello più sofisticato, ma allo stesso tempo più preciso che tiene conto di due interazioni:

- una prima interazione, immediatamente successiva all'eccitazione di pompa, che avviene tra il gas di elettroni eccitato con una frazione del sistema di fononi,
- una seconda interazione che avviene con la restante porzione di fononi.

### 2.5.1 Modello a due temperature

Il modello a due temperature utilizza il sistema di Anisimov e si tratta di un sistema di equazioni differenziali lineari accoppiate che descrivono la variazione

nel tempo della temperatura elettronica  $T_e$  e la temperatura del reticolo  $T_l$ .

$$\begin{cases} C_e(T_e) \frac{dT_e}{dt} = I_{ext} - G \cdot (T_e - T_l) \\ C_l(T_l) \frac{dT_l}{dt} = G \cdot (T_e - T_l) \end{cases} \quad (2.30)$$

dove  $C_e$  e  $C_l$  sono rispettivamente i calori specifici elettronici e del reticolo, mentre  $G$  è una costante di accoppiamento tra il gas di elettroni e i fononi:

$$G = \gamma_{e-p} \cdot C_e \quad (2.31)$$

$\gamma_{e-p}$  è definita da Allen [8] ed è funzione della costante di accoppiamento elettrone-fonone  $\lambda$ :

$$\gamma_{e-p} \approx \frac{3\lambda \langle \hbar^2 \omega^2 \rangle}{\pi \hbar K_B T_e} \quad (2.32)$$

dove  $\langle \hbar^2 \omega^2 \rangle$  è l'energia media dei fononi; quindi unendo l'equazione 2.31 con l'equazione 2.32 si ottiene:

$$G = \gamma_{e-p} \cdot \gamma_e \cdot T_e = \gamma_e \frac{3\lambda \langle \hbar^2 \omega^2 \rangle}{\pi \hbar K_B} \quad (2.33)$$

risolvendo il sistema di equazioni si ottiene un tempo di rilassamento  $\tau$ :

$$\tau = \frac{\pi \hbar K_B T_e}{3\lambda \langle \hbar^2 \omega^2 \rangle} \quad (2.34)$$

Si osserva che il tipo di decadimento dell'eccitazione ottenuto è legato direttamente alla costante di accoppiamento  $\lambda$ .

Questo modello fu pensato e sviluppato per materiali metallici.

### 2.5.2 Modello a tre temperature

Il modello a tre temperature è un modello più sofisticato rispetto a quello visto precedentemente.

Sperimentalmente si è osservato che il trasferimento di energia dagli stati eccitati elettronici agli stati fononici avviene attraverso due dinamiche differenti. Infatti gli elettroni non trasferiscono tutta l'energia al sistema di fononi indiscriminatamente, ma bensì scambiano energia in un primo momento con una parte dei fononi a cui sono più fortemente accoppiati.

Questo piccolo sottogruppo di fononi raggiunge la temperatura  $T_p > T_l$  (il tem-

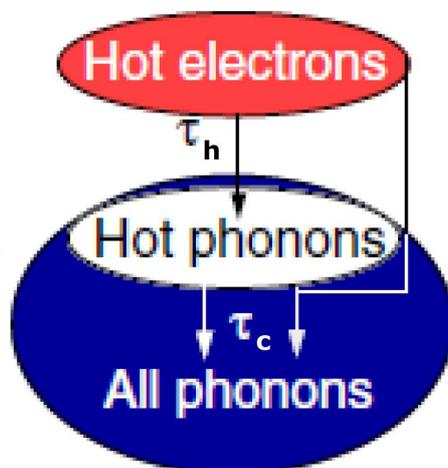


Figura 2.5: Schema del trasferimento di energia durante il processo di rilassamento. Gli elettroni caldi generano fononi caldi con il tempo caratteristico  $\tau_\alpha$ , mentre i fononi caldi dissipano la loro energia su una scala temporale  $\tau_\beta \gg \tau_\alpha$  [12].

po caratteristico d'interazione è  $\tau_\alpha \approx 110$  fs) dove  $T_l$  è la temperatura del reticolo

che in questa fase è rimasta invariata rispetto alle condizioni di equilibrio (vedi figura 2.5). Già dopo  $\tau = 3\tau_\alpha \approx 330$  fs gli elettroni si trovano in equilibrio con una piccola parte dei fononi.

Per tempi successivi avviene la perdita di energia degli elettroni e dei fononi caldi simultaneamente, cedendo energia al restante sistema fononico e quindi a tutto il cristallo. Il tempo caratteristico di questo decadimento è  $\tau_\beta \approx 2$  ps, dopo un tempo  $\tau = 3\tau_\beta$  si può considerare che tutto il sistema si è rilassato [12].

## Capitolo 3

# Sistema sperimentale

Questo capitolo è dedicato alla descrizione dell'apparato sperimentale utilizzato in questo lavoro di tesi.

Verrà brevemente descritto il sistema che genera gli impulsi laser, la fibra non lineare che genera lo spettro supercontinuo e i componenti della linea ottica utilizzata.

### 3.1 La tecnica *Pump and Probe*

L'utilizzo di questa tecnica è dettato dall'esigenza di effettuare delle misure di variazione di riflettività che si sviluppano con dinamiche temporali molto brevi (fs-ps).

La tecnica del *Pump and Probe* in particolare consiste nel dividere l'impulso laser utilizzato in due parti:

- Pump;
- Probe.

La prima è quella responsabile dell'eccitazione del sistema in esame; mentre la seconda è quella che permette l'analisi delle proprietà ottiche e la loro evoluzione temporale.

Generalmente nella tecnica pump and probe viene utilizzato un fascio di probe monocromatico; questo permette di analizzare la variazione di riflettività unicamente a una frequenza specifica (la frequenza del fascio di probe generalmente equivale a quella del fascio di pompa).

In questo lavoro invece si utilizza un fascio di probe ad ampio spettro con un range di frequenze aventi lunghezza d'onda comprese tra i 600 e i 1000 nm circa, questo tipo di fascio viene chiamato supercontinuo e la tecnica utilizzata per produrlo verrà esposta nei prossimi paragrafi.

Con la tecnica di pump and probe si riesce a valutare la variazione della riflettività in funzione del ritardo temporale che intercorre tra l'istante di eccitazione del sistema causata da un'impulso del fascio di pompa e l'istante in cui l'impulso di probe incide sul campione.

Il ritardo temporale tra i due impulsi è controllato modificando il cammino ottico del fascio di pompa (vedi figura 3.1) attraverso un slitta motorizzata.

## 3.2 Il sistema sperimentale utilizzato

La sorgente laser utilizzata è un oscillatore Titanio:Zaffiro, Coherent Mira 900, pompato da un laser in continua (532nm, 10 W max), Coherent Verdi V10, che è a sua volta pompato da diodi LED IR.

Per poter modificare a piacimento il repetition rate degli impulsi in uscita e allo stesso tempo aumentare l'energia media di ogni impulso, è inserito nella cavità ottica un modulo *cavity-dumper*.

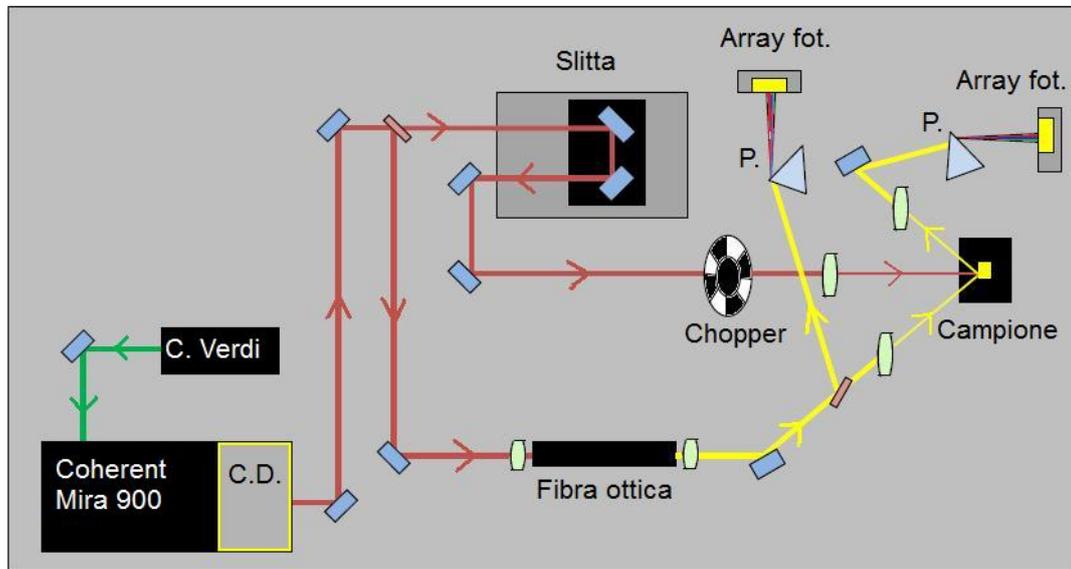


Figura 3.1: Linea ottica utilizzata per il fascio di pompa a 800 nm. La sigla "C.D." indica il cavity dumper, con la lettera "P." vengono indicate le posizioni dei prismi.

Le caratteristiche degli impulsi generati da questo tipo di laser sono:

- una lunghezza d'onda di 800 nm,
- una polarizzazione lineare orizzontale,
- una durata di circa 120 fs (larghezza a metà altezza) per ogni impulso.

La frequenza di ripetizione degli impulsi nella cavità ottica è di 543 kHz che si ottiene utilizzando il cavity-dumper.

Il fascio pump che colpisce il campione ha un'incidenza normale alla superficie, questo permette di concentrare l'effetto dell'eccitazione su una superficie che è la minore possibile.

Per suddividere il fascio laser uscente dalla cavità ottica nei due fasci pump e probe si utilizza un beam-splitter.

In questo esperimento è importante avere una buona intensità di pompa, perché

è grazie ad essa che si generano le eccitazioni nel campione; per questo motivo viene utilizzato un beam-splitter che riflette il 30% dell'intensità incidente (utilizzata per creare il fascio supercontinuo del probe) e che trasmette il 70%, la quale è utilizzata per la linea ottica di pompa.

I due fasci vengono focalizzati sul campione e le dimensioni degli spot possono essere visualizzati attraverso un monitor collegato a una telecamera CCD con pixel di  $7\mu\text{m}$  e munita di un microscopio con fattore di ingrandimento 10X.

Analizzando le immagini è possibile ottenere le dimensioni effettive dei due spot sulla superficie del campione.

Un altro utilizzo fondamentale della telecamera è quello di poter garantire la coincidenza spaziale tra i due fasci focalizzati, poiché gli spot dei fasci di pompa e di probe sono di dimensioni dell'ordine delle decine di micrometri come verrà esposto nel prossimo paragrafo.

Per la generazione del fascio di probe supercontinuo (con una lunghezza d'onda compresa fra i 600 e i 1000 nm) è stata utilizzata una fibra ottica nanostrutturata. Il modello utilizzato è FemtoWhite 800 della Crystal Fibre [13].

Il fascio ad ampio spettro uscente dalla fibra viene suddiviso in due parti attraverso un vetro (8% riflesso, 92% trasmesso).

Un fascio viene utilizzato come riferimento di base, mentre l'altro viene fatto incidere sul campione per poterne monitorare la riflettività.

Infatti, la riflettività da noi misurata è il rapporto tra l'intensità di luce riflessa dalla superficie del campione e l'intensità di luce incidente sul campione:

$$R = \frac{I_R}{I_I}$$

l'intensità di luce incidente  $I_I$  è ottenuta dal fascio di probe che non incide sul campione (riferimento) come si può osservare dalla figura 3.1.

Il fascio di riferimento è utile anche per ovviare a problemi legati dalla sorgente laser che, in alcuni casi, è stato osservato essere soggetta a delle fluttuazioni di potenza.

La luce bianca dei due fasci uscenti dalla fibra ottica è stata fatta disperdere attraverso l'utilizzo di un prisma, la luce scomposta è stata fatta incidere su due array di fotodiodi (uno per ogni fascio), in questo modo è stato possibile ottenere le informazioni della riflettività in funzione della frequenza (vedi figura 3.2).

Infatti, per l'acquisizione delle misure, sono stati utilizzati due array di fo-

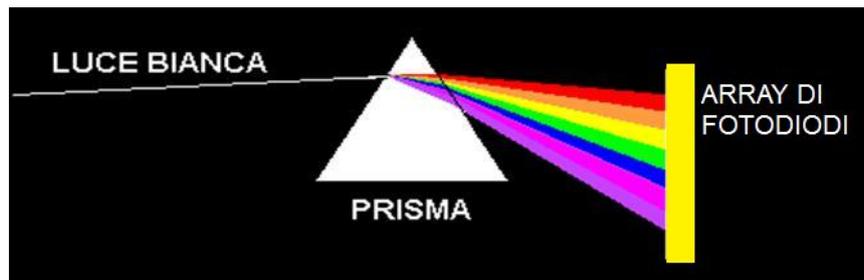


Figura 3.2: *Dispersione attraverso l'utilizzo di un prisma della luce bianca dei due fasci (segnale e riferimento) provenienti dalla fibra ottica. La luce scomposta di ogni fascio viene fatta incidere un array di fotodiodi.*

todiodi composti da 128 pixel disposti orizzontalmente (modello Hamamatsu S8380-128Q) la cui scansione avviene con una frequenza di 15,6 kHz (per ciascun pixel la frequenza di scansione è 2 MHz) che è inferiore alla frequenza di ripetizione degli impulsi laser, quindi il segnale dei fotodiodi deve essere integrato utilizzando il contributo di più impulsi.

Per avere un buon segnale è necessario integrare molto (numero di acquisizioni

variabile tra 5000 e 10000), è necessario interporre tra il fascio di pompa e il campione un chopper meccanico.

Il chopper meccanico permette di alterare istanti in cui il campione è irraggiato dal fascio di pompa, a momenti in cui il fascio di pompa è schermato.

Negli istanti in cui il fascio di pompa incide sul campione, il segnale registrato dall'array di fotodiodi viene integrato ricavando il valore della riflessione a seguito dell'eccitazione di pompa ( $R_{pum}$ ). Negli istanti in cui il fascio di pompa è schermato si ricava, attraverso il segnale registrato, il valore della riflessione all'equilibrio ( $R_{unp}$ ).

Questi due segnali permettono di ricavare la variazione di riflessione relativa del campione:

$$\frac{\delta R}{R}(\omega, t) = \frac{R_{pum}(\omega, t) - R_{unp}(\omega)}{R_{unp}(\omega)} \quad (3.1)$$

che è la misura a cui noi faremo riferimento in seguito.

Purtroppo i tempi di scansione sono molto lenti, circa 15 minuti per ogni scansione relativa a uno spostamento complessivo della slitta di 1 mm suddiviso in 250 step (ogni movimento della slitta corrisponde a una variazione di cammino ottico della pompa di  $4\mu\text{m}$ ) corrispondente a una risoluzione temporale di 26,7 fs.

### 3.3 Dimensione degli spot sul campione

Qui viene dedicata una piccola descrizione dell'analisi fatta sugli spot che i fasci di pompa e di probe formano sui campioni studiati.

L'analisi viene eseguita sulle immagini registrate dalla telecamera CCD, di seguito vengono mostrate alcune immagini degli spot rilevati, la loro dimensione viene analizzata attraverso l'utilizzo di software di fitting, il quale fittando il profilo dell'immagine con una gaussiana restituisce come dato la larghezza a metà altezza dell'intensità dello spot 3.5.

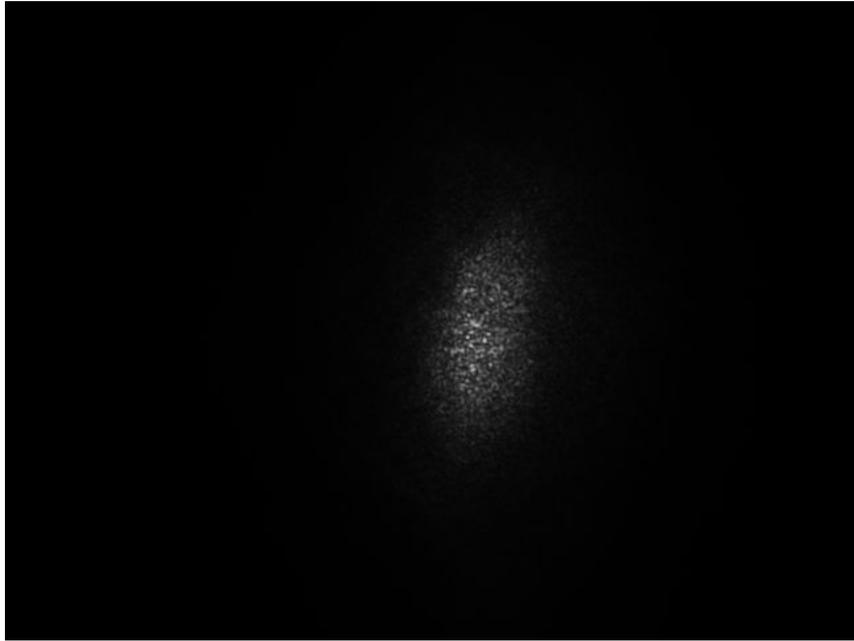


Figura 3.3: Immagine dello spot di pompa sul campione  $x=0,2$  registrata tramite telecamera CCD.

Tutti i risultati devono essere ulteriormente analizzati attraverso una formula che tenga conto della dimensione dei pixel della telecamera ( $7\mu\text{m}$ ) e del fattore di ingrandimento dell'obiettivo (10X):

$$D[\mu\text{m}] = \frac{D[\text{pixel}] \cdot 7[\mu\text{m}/\text{pixel}]}{10}$$



Figura 3.4: Immagine dello spot di probe sul campione  $x=0,2$  registrata tramite telecamera CCD.

Si ottiene così la dimensione  $D$  degli spot (larghezza a metà altezza dell'intensità rilevata:  $FWHM$ ) sul campione in  $\mu\text{m}$ .

Si può osservare nelle immagini 3.3 e 3.4 che si hanno differenti dimensioni degli spot, questa impressione può essere dovuta anche ad una differente attenuazione dell'intensità dei due fasci.

Le dimensioni effettive per gli spot visualizzati in figura sono:

- Larghezza a metà altezza Pompa:  $42 \pm 1\mu\text{m}$
- Larghezza a metà altezza Probe:  $39 \pm 1\mu\text{m}$

Le dimensioni degli spot sono essenziali per il calcolo della fluenza soprattutto del fascio di pompa che è quello che ci permette di ottenere un buon segnale; più il fascio è focalizzato più gli effetti dovuti all'eccitazione si intensificano per l'area illuminata.

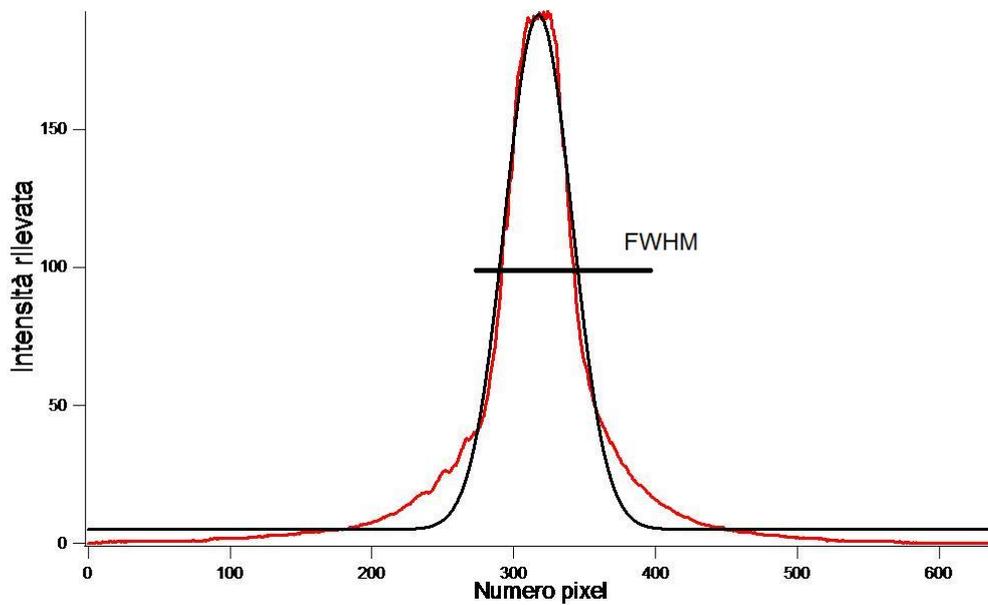


Figura 3.5: Analisi delle dimensioni dello spot di probe attraverso un fit con l'utilizzo di una funzione gaussiana (linea nera). La linea rossa rappresenta la media dei dati dell'intensità rilevata dalla telecamera eseguita prendendo in esame un profilo lineare orizzontale di 5 pixel della zona centrale dello spot, quindi della zona con intensità massima.

Per quanto riguarda il fascio probe è essenziale che abbia delle dimensioni minori a quelle del fascio di pompa.

Per l'esempio fatto in precedenza le due condizioni sono verificate e i due spot sono di dimensioni accettabili.

### 3.4 Generazione di seconda armonica

In questo lavoro di tesi sono state effettuate anche delle misure utilizzando un fascio di pompa con lunghezza d'onda di 400 nm (pompa blu; 3,10 eV).

Per poter produrre questo tipo di fascio di pompa è stato utilizzato il metodo di *generazione di seconda armonica*, ed è stato necessario modificare la linea

ottica come viene mostrato in figura 3.6.

Per descrivere teoricamente come viene generata la seconda armonica si devono

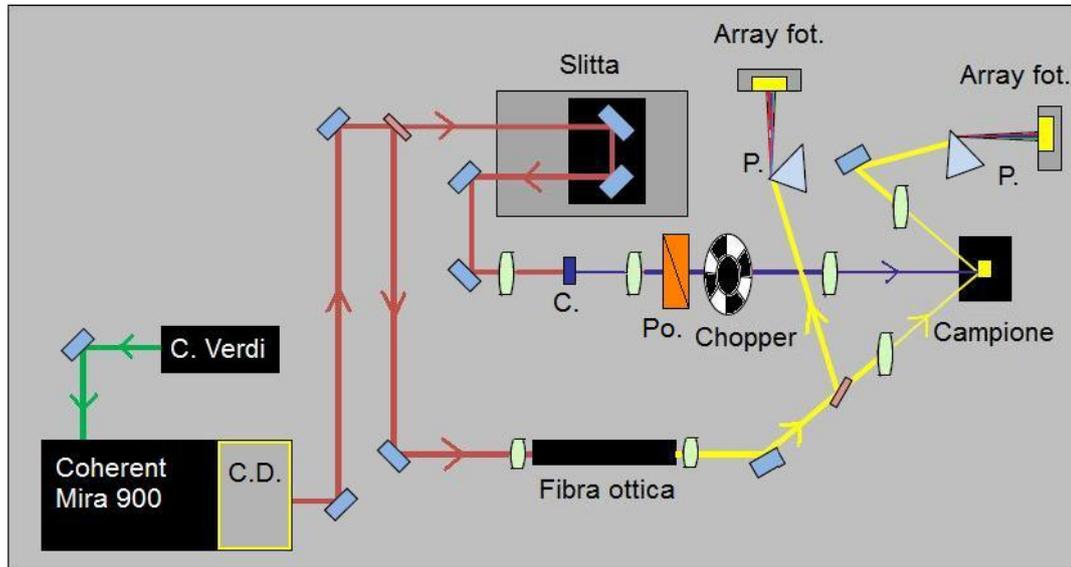


Figura 3.6: Linea ottica utilizzata per il fascio di pomap a 400 nm. Rispetto alla linea ottica della pompa a 800 nm si è aggiunto un cristallo non lineare indicato con la lettera "C." e un polarizzatore indicato con "Po.".

considerare effetti di ottica non lineare; per poterli osservare abbiamo bisogno di impulsi con alta intensità e materiali idonei allo scopo.

La fenomenologia degli effetti non lineari è vastissima; noi siamo interessati esclusivamente a quelli che permettono la generazione di seconda armonica, ovvero effetti di secondo ordine. In questa sezione verrà trattata la teoria ottica non lineare dal punto di vista classico.

Con teoria ottica non lineare vengono identificati tutti quei fenomeni nei quali la polarizzazione indotta nel materiale presenta termini di ordine maggiore al primo non trascurabili.

Normalmente la polarizzazione si assume parallela alla direzione del campo elettrico applicato e direttamente proporzionale all'intensità dello stesso secondo la relazione

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \chi(t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}, t') \quad (3.2)$$

dove  $\chi$  è una funzione causale che rappresenta la suscettività del materiale e dipende dal campo applicato<sup>1</sup>, mentre  $\epsilon_0$  è la costante dielettrica del vuoto.

Un'alta intensità del campo incidente può, però, generare effetti ottici non lineari. In questi casi non è possibile supporre una dipendenza lineare tra la polarizzazione e il campo elettrico, nasce quindi la necessità di sviluppare la suscettività intorno a  $\mathbf{E} = 0$ :

$$\chi_{ij}(E) = \chi_{ij}(0) + \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial E_k}(0) E_k + \frac{\partial^2 \chi_{ij}}{\partial E_k \partial E_l}(0) E_k E_l + \dots \quad (3.3)$$

che comporta una polarizzazione<sup>2</sup> (in forma scalare)

$$P_i = \int dt [\epsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j + \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots] \quad (3.4)$$

Considerando onde piane e facendo delle trasformate di Fourier del primo ordine si ottiene

---

<sup>1</sup>Viene considerata che la risposta del mezzo coincida spazialmente con il campo elettrico, ma che sia ritardata nel tempo.

<sup>2</sup>La dipendenza da  $r$  e dal tempo  $t$  è stata omessa per non appesantire la scrittura.

$$\chi(t - t') = \int \frac{d\omega}{2\pi} \chi(\omega) \exp^{-i\omega(t-t')} \quad (3.5)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t') = \int \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega') \exp^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \exp^{-i\omega't'} \quad (3.6)$$

dunque si può scrivere:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int \frac{d\omega}{2\pi} \chi(\omega) \exp^{-i\omega(t-t')} \int \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega') \exp^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \exp^{-i\omega't'}$$

ma sappiamo che

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt' \exp^{-i(\omega-\omega')t'} = 2\pi\delta(\omega - \omega')$$

questo permette di unire gli integrali:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \epsilon_0 \chi(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \exp^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \exp^{-i\omega t} \quad (3.7)$$

che è la relazione che lega la polarizzazione e il campo elettrico applicato nel dominio dello spazio reciproco e delle frequenze; si definisce:

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \quad (3.8)$$

Facendo la stessa operazione con i termini di polarizzazione di ordine superiore

si ottiene<sup>3</sup>:

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j + \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (3.9)$$

Se si considera un sistema con  $\chi^{(2)} \neq 0$  non trascurabile, il termine della polarizzazione al secondo ordine può generare vari effetti tra cui la generazione di somma in frequenza (Sum frequency generation, SFG) [9].

Nello specifico, l'effetto di generazione di seconda armonica (Second harmonic generation, SHG) è un caso particolare degenero della generazione della somma in frequenza, in cui i fotoni incidenti hanno la stessa frequenza.

Per questo effetto si verifica che due elettroni con stessa frequenza  $\omega_i$  si "sommano" all'interno del materiale, producendo un'eccitazione elettronica con energia doppia rispetto all'energia della radiazione incidente. Quando si rilassa, l'elettrone torna allo stato elettronico di partenza restituendo un fotone con energia doppia rispetto al singolo fotone entrante (e quindi con frequenza doppia  $\omega$  vedi Figura 3.7). Per ottenere una generazione di seconda armonica efficiente bisogna soddisfare la condizione di phase-matching; ovvero la condizione per cui la velocità di fase della radiazione incidente è uguale alla velocità di fase della radiazione generata.

Se ci poniamo in questa condizione si ottiene che la generazione di seconda armonica risulta essere proporzionale al quadrato dello spessore  $L$  del mezzo attivo attraversato dall'onda incidente.

$$I \propto L^2 \frac{\sin(x)}{x} \quad (3.10)$$

---

<sup>3</sup>La dipendenza dal vettore d'onda e dalla frequenza è stata omessa per alleggerire la scrittura.

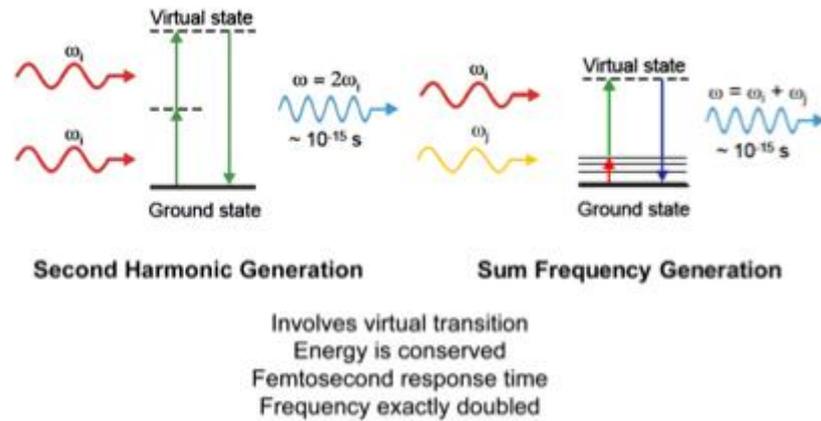


Figura 3.7: Immagine schematizzata della generazione di seconda armonica (a sinistra) e della somma in frequenza (a destra).

dove  $x = \Delta k L / 2$ . Quindi dall'equazione 3.10 si ottiene la condizione di phase-matching  $\Delta k = 0$  che impone che la differenza tra i vettori d'onda dei fasci uscenti e quelli entranti nel mezzo attivo deve essere nulla per ottenere un'efficienza massima.

$$\Delta k = k - k_i - k_i = k - 2k_i = 0$$

dove è stato indicato con  $k$  il vettore d'onda del fascio uscente e con  $k_i$  il vettore d'onda del fascio incidente sul cristallo non lineare.

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato un cristallo non lineare per la produzione di seconda armonica in phase matching denominato *Beta Barium Borate* ( $\beta$ -barium borate, BBO o  $\beta - BaB_2O_4$ ).

Questo cristallo è di "tipo 1" [19], ovvero vengono sommati due fotoni provenienti dal fascio laser con polarizzazione orizzontale e si ottiene in uscita un fascio con

frequenza doppia alla frequenza d'entrata e con polarizzazione verticale (vedi figura 3.6).

### 3.5 Coincidenza temporale tra gli impulsi di pompa e quelli di probe

Prima di passare all'acquisizione delle misure, è stato necessario individuare la posizione della slitta per la quale si ottiene la coincidenza temporale tra gli impulsi del fascio di pompa e quelli del fascio di probe sulla superficie del materiale superconduttore.

La caratterizzazione viene eseguita sostituendo al posto dei campioni superconduttori un policristallo<sup>4</sup>  $ZnS$ .

Questo materiale possiede una gap di 3,7 eV. Quando viene colpito da un unico impulso di pompa blu (400 nm; 3,10 eV) o di probe (600-1000 nm; 1,24-2 eV) l'energia del fotone incidente non è sufficiente a produrre una transizione elettronica all'interno del policristallo (vedi figura 3.8).

Per i valori di energia dei fotoni di pompa e di probe il cristallo risulta essere quasi completamente trasparente e l'assorbimento è nullo.

Quando sul cristallo incidono simultaneamente (coincidenza temporale) un impulso di pompa e un impulso del fascio di probe, si riescono ad ottenere delle transizioni elettroniche nel materiale dovute a effetti non lineari di somma in frequenza già precedentemente accennati ed a questo consegue un assorbimento non nullo della radiazione incidente (somma in frequenza, vedi figura 3.7).

Questo assorbimento viene misurato e il risultato ottenuto si può osservare in

---

<sup>4</sup>Il policristallo  $ZnS$  è stato utilizzato per ricavare la coincidenza temporale tra il fascio di pompa blu (400 nm) e il fascio di probe. Per la coincidenza temporale del fascio di pompa rossa (800 nm) è stato utilizzato un policristallo  $ZnSe$ .

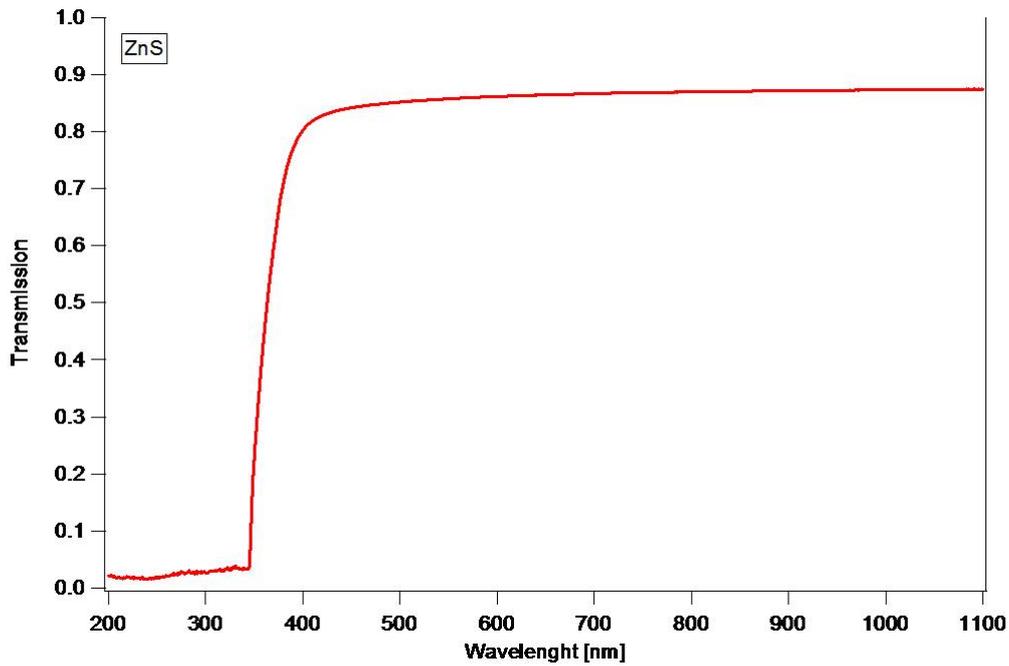


Figura 3.8: Valore del coefficiente di trasmissione di un policristallo  $ZnS$  in funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente.

figura 3.9.

Come si può notare il segnale misurato avviene a tempi differenti per ciascuna frequenza.

Questa caratteristica è dovuta al fascio supercontinuo che esce dalla fibra ottica non lineare; in particolare questo tipico andamento è proprio dovuto alla fibra che per le sue proprietà non-lineari produce un ritardo temporale della velocità di gruppo a seconda della lunghezza d'onda.

Questo differente ritardo temporale si ripercuoterà anche sulle misure effettuate sui campioni, ma avendo ottenuto l'andamento del ritardo in funzione della frequenza con il cristallo  $ZnS$  è possibile rielaborare le misure. questo permette di ottenere lo stesso valore di coincidenza temporale per ogni frequenza del fascio di pompa; un esempio è mostrato in figura 3.9.

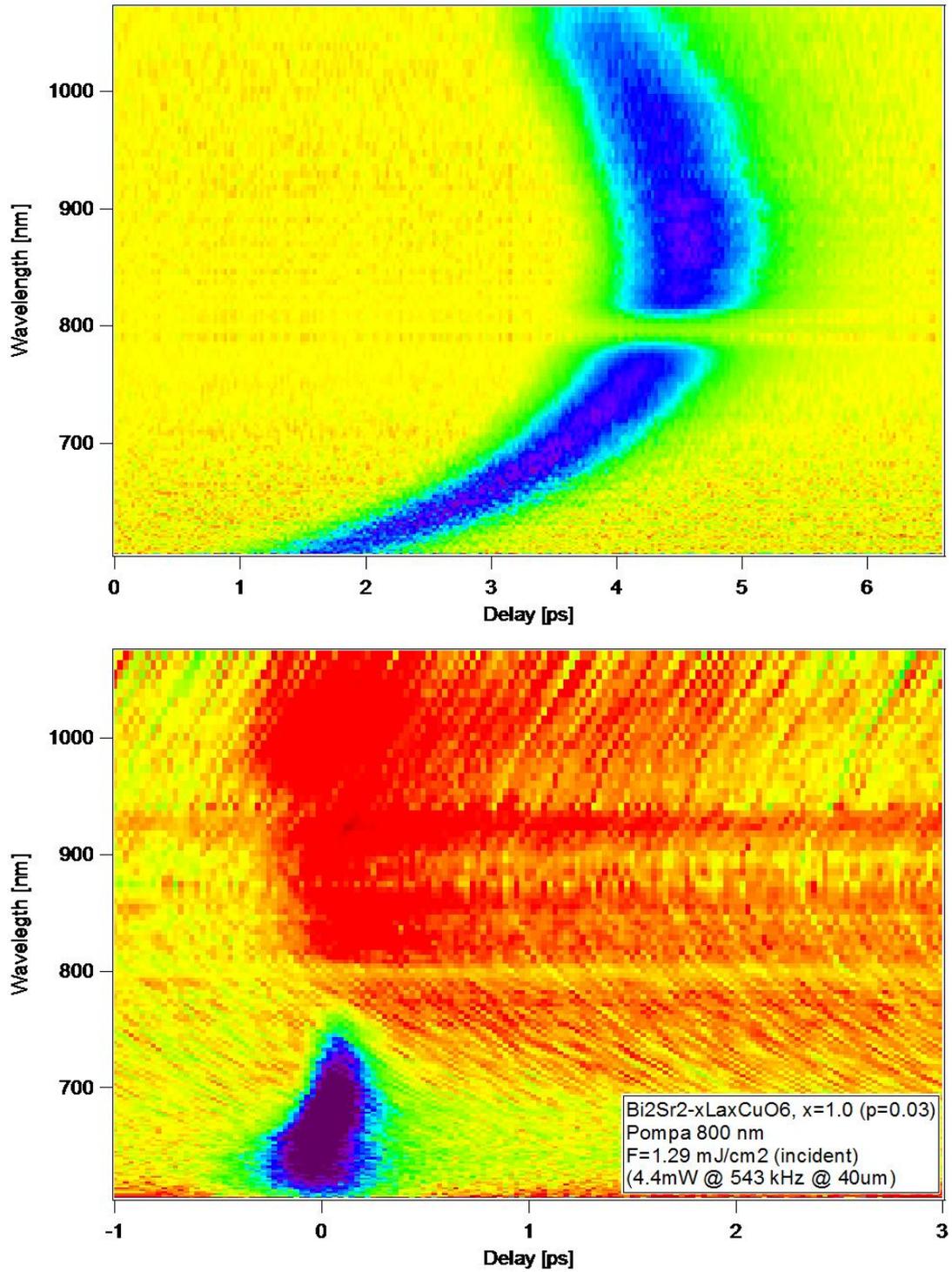


Figura 3.9: (Sopra) Variazione di assorbimento ottenuta per un cristallo ZnS con fascio di pompa a 400 nm. (Sotto) Segnale raddrizzato della variazione di assorbimento ottenuta per un cristallo un campione  $x=1,0$  con fascio di pompa a 800 nm.

## Capitolo 4

# Risultati sperimentali e discussione

### 4.1 Misure fuori equilibrio con tecnica pump-probe

In questa sezione è presentato il risultato delle misure sperimentali effettuate sui campioni di Bi2202-La, utilizzando il probe supercontinuo a temperatura ambiente.

Nella prima parte vengono riportati i dati relativi a misurazioni svolte con un fascio di pompa con lunghezza d'onda di 800 nm, mentre la seconda parte fa riferimento a misurazioni effettuate con un fascio di pompa avente lunghezza d'onda 400 nm. Tutte le misurazioni sono state effettuate a temperatura ambiente ( $\approx 300$  K).

#### 4.1.1 Pompa 800 nm

In questa sezione sono presentati i risultati delle misure sperimentali effettuate sul campione di Bi2202-La, utilizzando il probe supercontinuo ed il fascio di pompa rossa (lunghezza d'onda 800nm); le misure sono riassunte nelle immag-

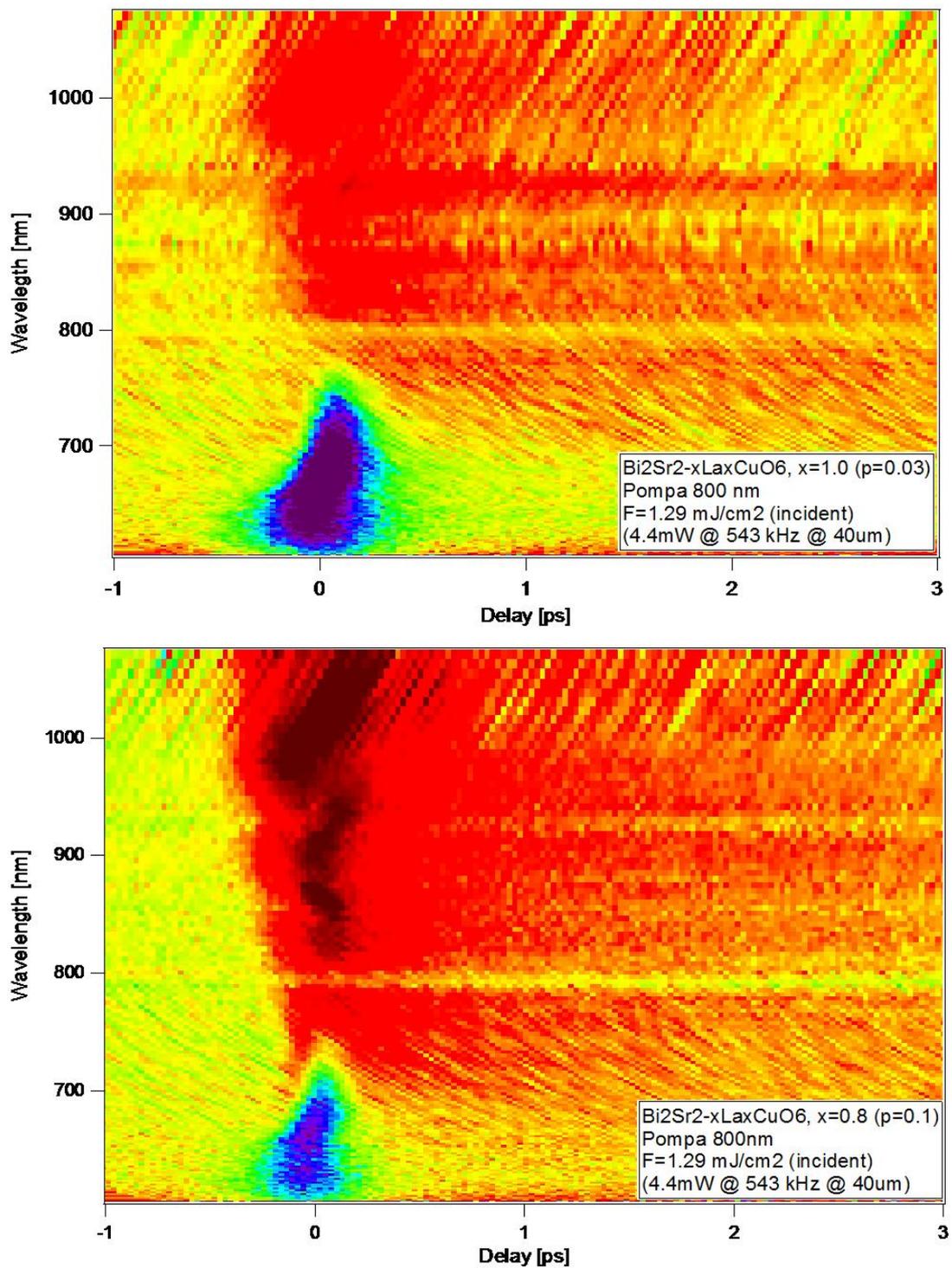


Figura 4.1: Misurazioni della variazione di riflettività in funzione del tempo per i campioni  $x=1,0$  (sopra) e  $x=0,8$  (sotto), pompa 800 nm.

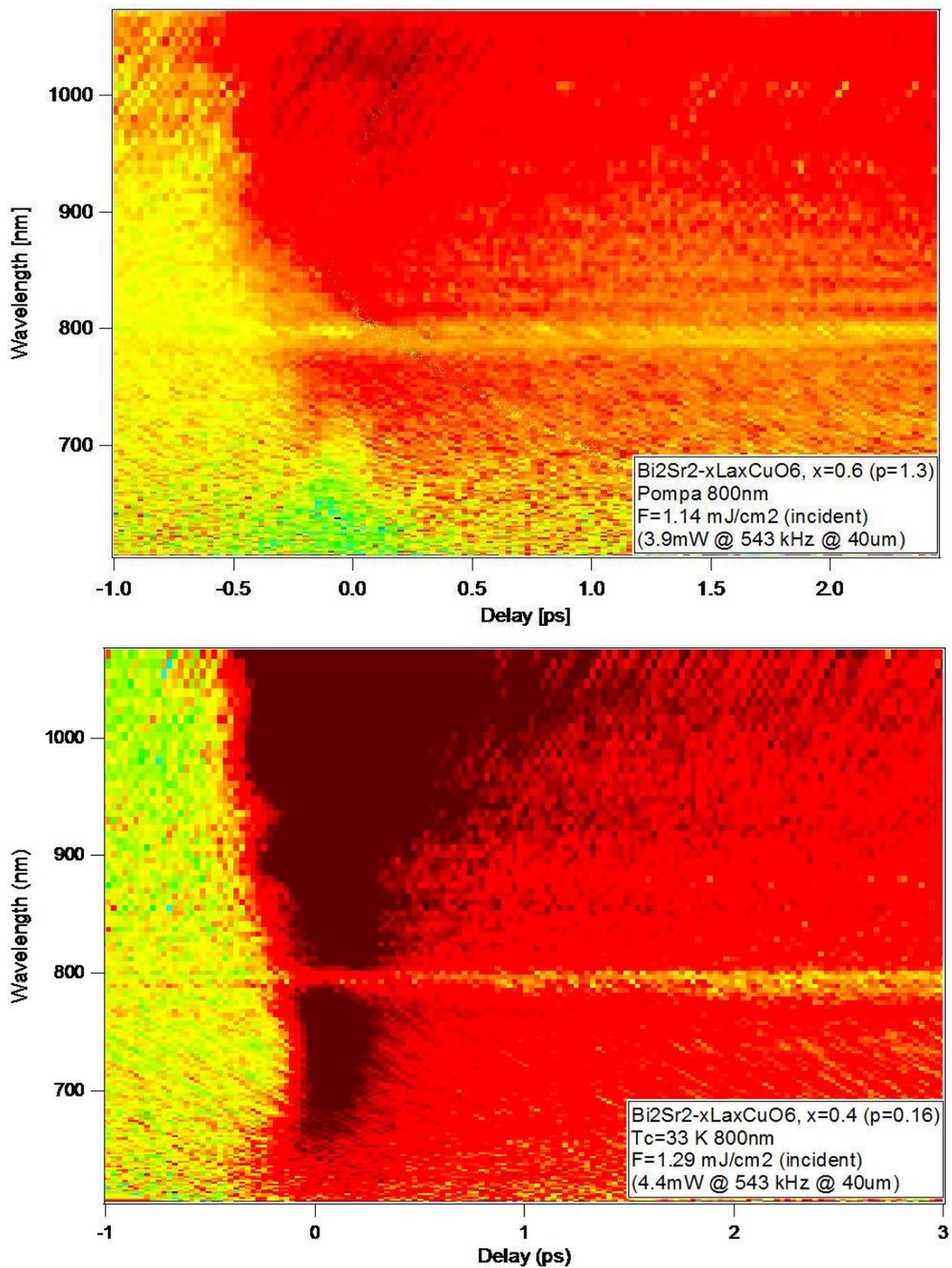


Figura 4.2: Misurazioni della variazione di riflettività in funzione del tempo per i campioni  $x=0,6$  (sopra) e  $x=0,4$  (sotto), pompa 800 nm.

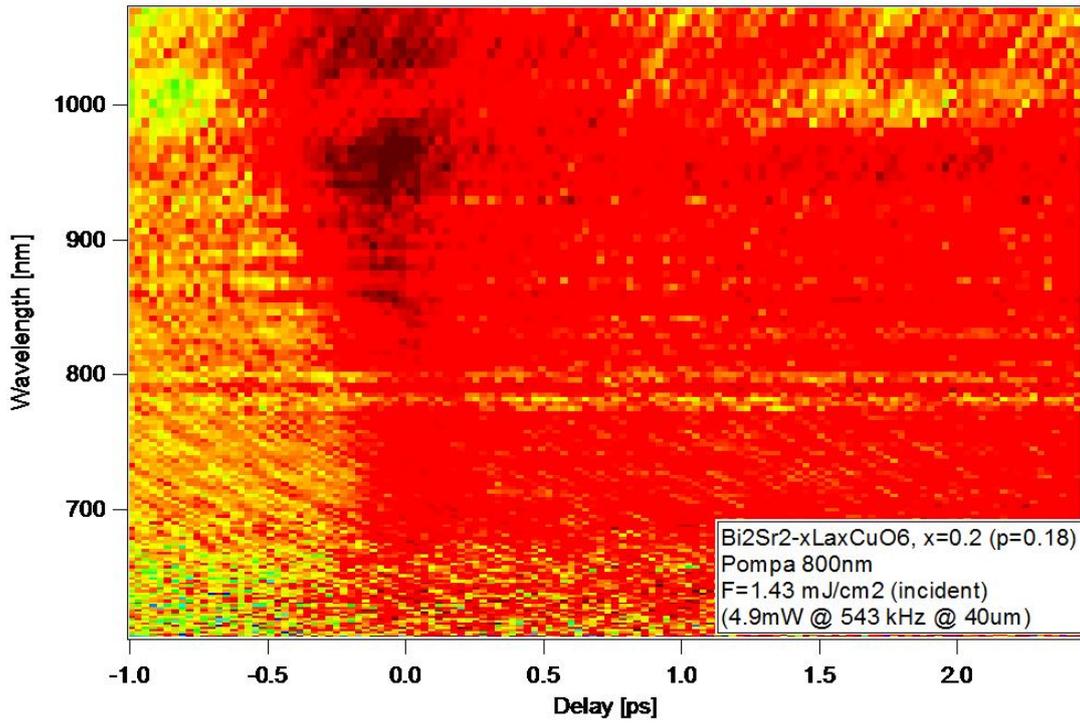


Figura 4.3: Misurazione della variazione di riflettività in funzione del tempo per un campione  $x=0,2$ , pompa 800 nm.

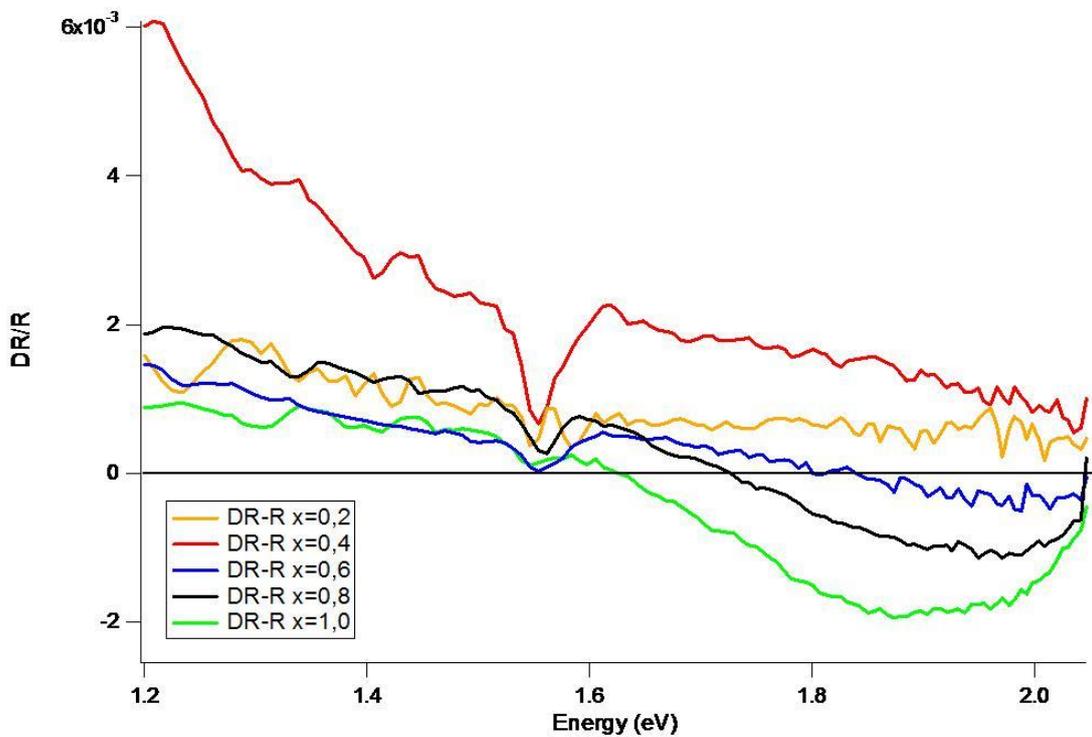


Figura 4.4: Estrapolazione del segnale nei primi istanti successivi all'eccitazione dovuta all'impulso di pompa  $t \approx 100$  fs.

ini 4.1, 4.2 e 4.3.

I parametri sperimentali sono elencati all'interno di ciascuna figura.

La variazione relativa di riflettività ( $\delta R(\omega, t)/R$ ) indotta dall'eccitazione per i diversi campioni in funzione del ritardo pump-probe e dell'energia di probe è riportata nelle immagini 4.1, 4.2 e 4.3. Nel grafico 4.4 viene riportato un riassunto delle misure, in particolare da ciascuna misura viene ottenuto il segnale dei primi istanti di eccitazione in funzione dell'energia ( $\delta R(\omega, t \approx 100 fs)/R$ ).

Analizzando i dati bisogna tener presente che la radiazione di pompa interagisce

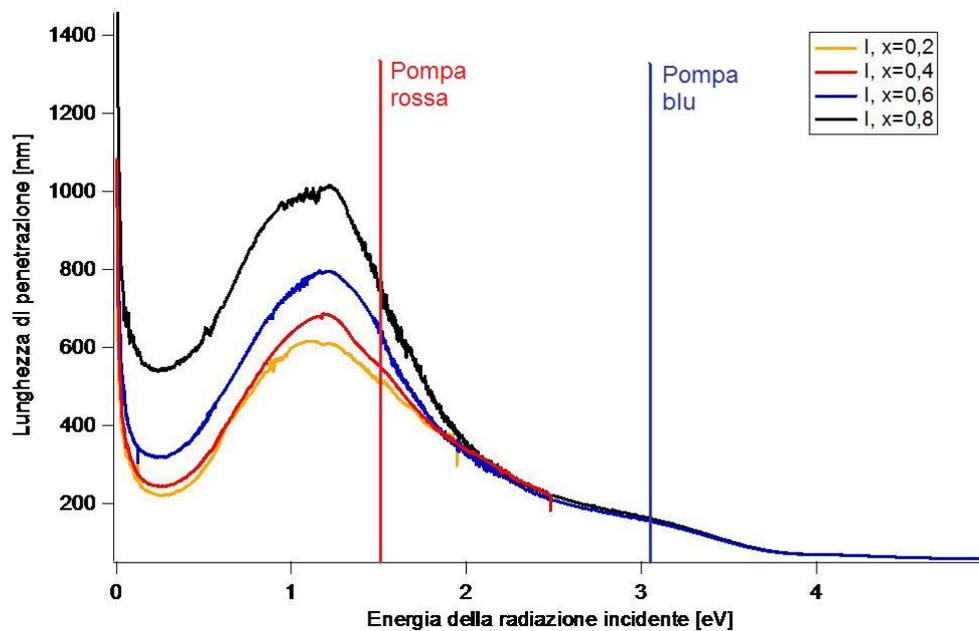


Figura 4.5: Lunghezza di penetrazione per diversi campioni in funzione della frequenza della radiazione incidente alla temperatura di 300 K.

diversamente con ogni campione e quindi che, a parità di fluensa, la densità di energia a cui i campioni sono soggetti è differente.

Infatti ogni campione possiede delle caratteristiche di assorbimento differenti in funzione del drogaggio ed in funzione della frequenza della radiazione incidente.

Il coefficiente di assorbimento  $\alpha$  (vedi equazione 2.22) è strettamente legato alla lunghezza di penetrazione  $\ell$ :

$$\ell = \frac{1}{\alpha}$$

Nel grafico 4.5 viene mostrato l'andamento della lunghezza di penetrazione per ciascun campione in funzione della frequenza della radiazione incidente. per la pompa rossa si ottiene che la lunghezza di penetrazione varia in funzione del drogaggio; in particolare più il materiale tende ad essere underdoped più la lunghezza di penetrazione aumenta.

Così per calcolare la densità di energia  $E$  interagente con il campione si utilizza la seguente equazione:

$$E = \frac{F}{\ell}$$

dove  $F$  indica la fluena calcolata per ciascuna misura.

Il valore della fluena è ottenuto dalla seguente equazione:

$$F = \frac{P}{RR \cdot A}$$

dove  $P$  è la potenza della pompa misurata,  $RR$  è il repetition rate degli impulsi del laser e  $A$  è l'area dello spot generato dal fascio di pompa sul campione.

Dal grafico 4.5 si osserva che irraggiando i campioni con la pompa blu (3,10 eV) si ottiene un maggiore assorbimento della radiazione incidente, questo compensa la bassa fluena ottenuta. Infatti la lunghezza di penetrazione della pompa rossa

è 3-4 volte maggiore della lunghezza di penetrazione della pompa blu, mentre la fluena prodotta con quest'ultima è circa il 30% inferiore rispetto a quella prodotta con la pompa rossa.

#### 4.1.2 Pompa 400 nm

Per il campione underdoped  $x = 1,0$  sono state anche prese delle misure utilizzando il fascio incidente con lunghezza d'onda 400 nm ottenuto con la tecnica della generazione di seconda armonica, nella figura seguente è stata riportata la misurazione.

In realtà, dalle misure emerge che non esiste una sostanziale differenza dei segnali ottenuti con la pompa "rossa" rispetto a quelli ottenuti con la pompa "blu".

I dati sono stati messi a confronto e sono mostrati nell'immagine 4.7

#### 4.1.3 Discussione

In questo capitolo verranno discussi i risultati sperimentali; in particolare ci concentreremo sulle misure effettuate sul campione optimally doped  $x=0,4$  e sul campione underdoped  $x=0,8$ , per i quali si è utilizzato il fascio di pompa a 800 nm.

Per questi campioni è stata misurata la variazione relativa del coefficiente di riflessione; variazione legata all'eccitazione del sistema causata dagli impulsi di pompa.

Ricordiamo qui l'equazione 3.1:

$$\frac{\delta R}{R}(\omega, t) = \frac{R_{pum}(\omega, t) - R_{unp}(\omega)}{R_{unp}(\omega)}$$

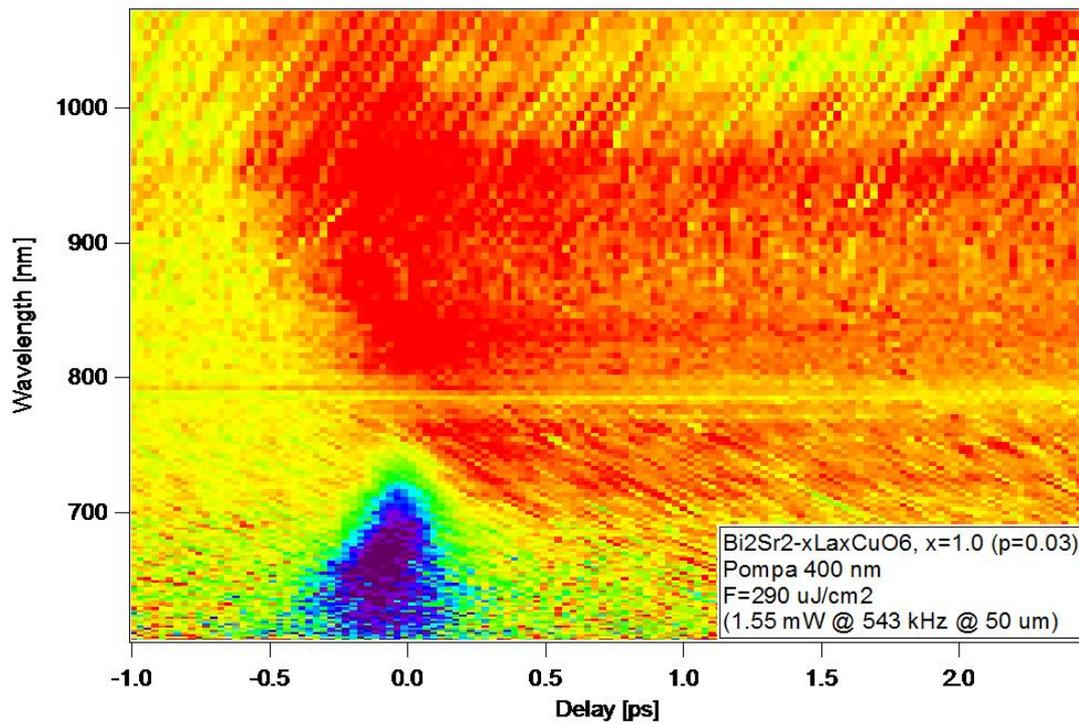


Figura 4.6: Misurazione della variazione di riflettività in funzione del tempo per un campione  $x=1,0$ , pompa 400 nm.

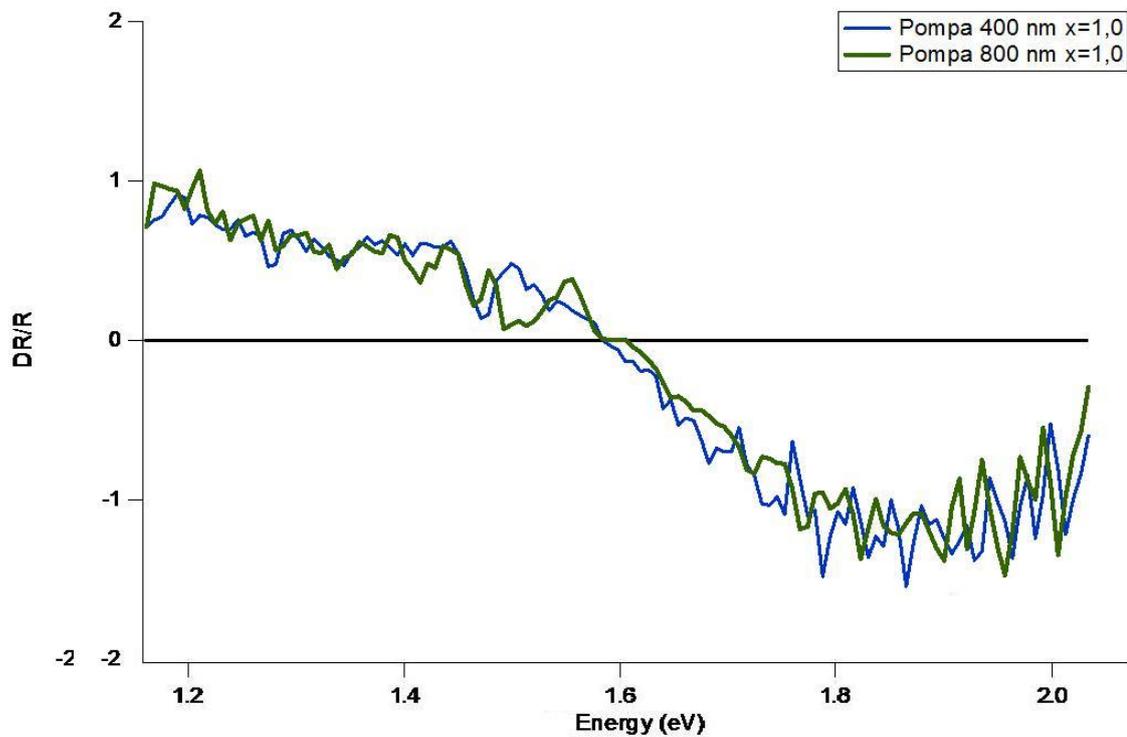


Figura 4.7: Misurazione della variazione di riflettività in funzione della frequenza per un campione  $x=1,0$  con pompa a 800nm e con pompa a 400nm a  $t \approx 100$  fs.

Il valore  $R_{unp}$  è riferito al coefficiente di riflessione del materiale in condizioni di equilibrio, i cui parametri sono già stati precedentemente ricavati attraverso il modello esteso di Drude.

Ora vogliamo capire meglio come variano questi parametri a seguito di un'eccitazione impulsiva generata dal fascio di pompa, in particolare è interessante capire se l'eccitazione ha come unico effetto quello di scaldare il sistema o se vengono modificati anche i parametri legati agli oscillatori di Lorentz (transizioni elettroniche interbanda).

Per rispondere a questo quesito analizziamo le misure ottenute utilizzando un modello che chiameremo *modello differenziale*.

In questo modello si prende in considerazione l'equazione 3.1 nella quale vengono inseriti i valori delle variabili ottenuti dal fit della riflettività all'equilibrio. Consideriamo ora gli effetti degli impulsi di pompa sulla riflettività misurata fuori equilibrio.

Inizialmente è stato ipotizzato che l'effetto dovuto a un impulso di pompa sia quello di scaldare il sistema. Quindi, attraverso il modello differenziale, si vuole ricavare il valore della temperatura raggiunta dal cristallo a seguito di un'eccitazione mantenendo invariati i parametri legati alle transizioni elettroniche.

I risultati dei fit mostrano che il modello riesce a interpretare molto bene le misure effettuate sul campione *optimally doped*. Non si può dire altrettanto per il campione *underdoped* come si può osservare dal grafico di figura 4.8 (linea tratteggiata).

Per il campione *underdoped* proviamo ora a fare un'altro tipo di considerazione. Essendo il campione  $x=0,8$  un materiale isolante, in particolare un isolante di charge-transfer, è possibile che l'impulso di pompa provochi delle eccitazioni che

ne modifichino la struttura a bande del cristallo in maniera tale che anche le transizioni elettroniche risentiranno di questa variazione.

Proviamo quindi a utilizzare come variabile di fit non più la temperatura (che viene fissata a 310 K), ma i parametri di due oscillatori di Lorentz (il secondo e il terzo, come si può osservare dalla tabella 4.1).

Come si può notare dalla figura 4.8, ora il fit interpreta molto bene le misure. Nella tabella 4.1 sono riportati tutti i parametri di fit (relativi ai due campioni analizzati) sia della riflettività all'equilibrio sia della riflettività fuori equilibrio.

Da questa analisi si intuisce che l'unico effetto della pompa su campione op-

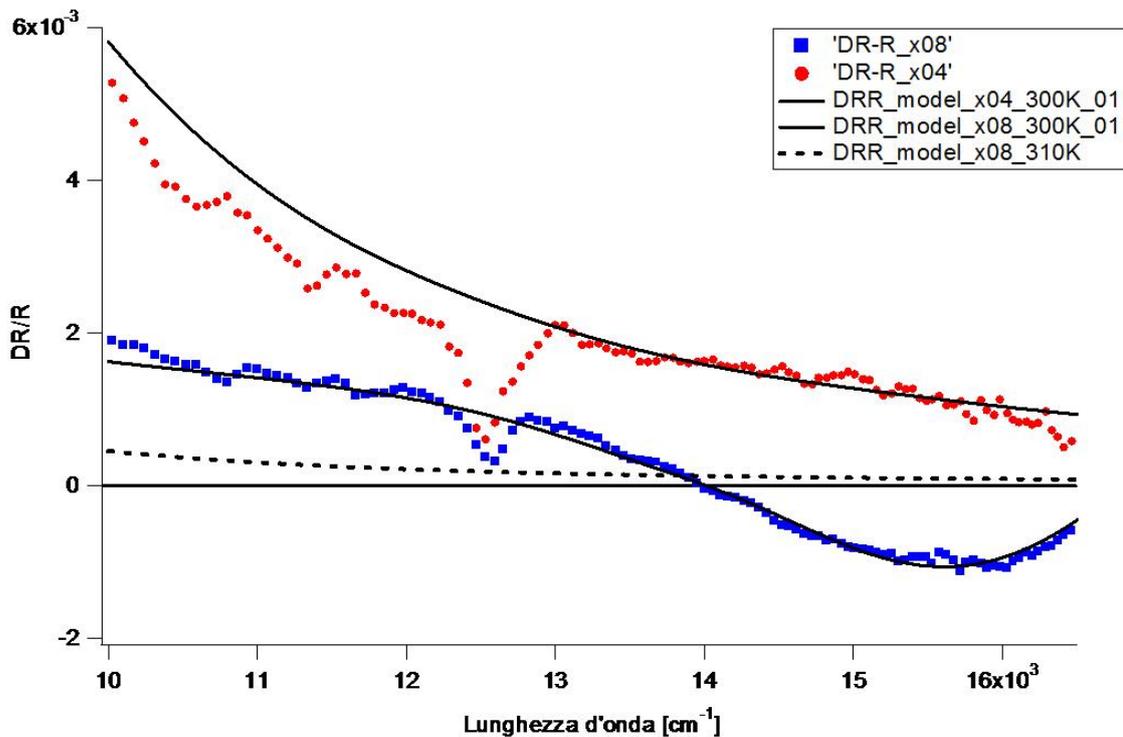


Figura 4.8: Misure e rispettivi fit (linee nere) della variazione relativa di riflettività per due campioni:  $x=0,4$  e  $x=0,8$ .

timaly dopad è quello di scaldare il sistema, non alterando in nessun modo le transizioni elettroniche e le bande tra cui esse avvengono.

<i>Parametri</i>	$R_{unp} \ x=0,4$	$R_{unp} \ x=0,8$	$R_p \ x=0,4$	$R_p \ x=0,8$
$\epsilon_\infty$	1,23	1,22	1,22	1,23
$\omega_p$	6634,5	2840,7	6634,5	2840,7
$\Gamma_{imp}$	2,74082e-06	2,74082e-06	2,74082e-06	2,74082e-06
T	300	300	310	310
$\omega_1$	1000	2521,4	1000	2521,4
$\omega_{p1}^2$	0	4307	0	4307
$\gamma_1$	1000	8462	1000	8462
$\omega_2$	12017	14045	12017	14051,6
$\omega_{p2}^2$	661,88	1166,7	661,88	1186,51
$\gamma_2$	2504,6	3245,6	2504,6	3282,87
$\omega_3$	14834	17276	14834	17305,2
$\omega_{p3}^2$	1429,7	3812,1	1429,7	3826,97
$\gamma_3$	3441,6	6185,7	3441,6	6272,65
$\omega_4$	21296	22056	21296	22056
$\omega_{p4}^2$	6656,6	6820	6656,6	6820
$\gamma_4$	13483	9263,2	13483	9263,2
$\omega_5$	31352	30725	31352	30725
$\omega_{p5}^2$	13402	11126	13402	11126
$\gamma_5$	8540,1	8540,1	8540,1	8540,1
$\omega_6$	35146	35146	35146	35146
$\omega_{p6}^2$	18374	0	18374	0
$\gamma_6$	32000	32000	32000	32000
$\omega_7$	40753	39325	40753	39325
$\omega_{p7}^2$	5,9718	20279	5,9718	20279
$\gamma_7$	7705,1	16453	7705,1	16453

Tabella 4.1: Valori risultanti dal fit delle misure della riflettività misurata all'equilibrio e fuori equilibrio per i due campioni  $x=0,4$  e  $x=0,8$  (unità di misura  $\omega=[\text{cm}^{-1}]$ ).

Queste affermazioni, invece, non possono essere fatte per il campione underdoped  $x=0,8$ , poichè esistono differenze anche per i parametri legati alle transizioni elettroniche.

Questo fa supporre che gli effetti dell'impulso di pompa su questo campione si traducono non soltanto in un aumento di temperatura, ma anche in una variazione della struttura delle bande elettroniche tra cui avvengono le transizioni del cristallo stesso.

# Conclusioni

Dai risultati esposti nel capitolo precedente, si è ottenuto che un impulso di luce può provocare degli effetti diversi in materiali fortemente correlati che si differenziano per il numero di portatori di carica.

Si è osservato che per un materiale con caratteristiche metalliche, l'unico effetto dell'eccitazione è quello di scaldare il sistema. Mentre, per un materiale con caratteristiche isolanti, si ottiene un effetto più sorprendente che è quello di modificare la struttura a bande del cristallo.

In particolare, per questo secondo caso, si osserva che a seguito dell'eccitazione di pompa il materiale aumenta l'energia di transizione per due oscillatori di Lorentz (secondo e terzo oscillatore di Lorentz).

Ciò significa che le caratteristiche isolanti del materiale vengono potenziate, in quanto immettendo cariche nella banda  $3d$  vuota del rame attraverso le transizioni interbanda provocate dall'impulso di pompa, si generano delle forti repulsioni coulombiane, le quali consentono un aumento della gap del materiale. Questo è un effetto molto interessante che andrebbe approfondito meglio studiando gli stessi materiali in condizioni differenti, ad esempio valutando in che modo la temperatura può incidere su questi risultati.

Un'altra interessante prospettiva sarebbe quella di analizzare le risposte di questi sistemi in stato superconduttivo.

# Bibliografia

- [1] S. Lupi et al., *Far-infrared Absorption and Metal-to-Insulator Transition in the Hole Doped Cuprates*, phys. rev. lett.PRL102, 206409: 1,4, May 2009
- [2] S. Dal Conte, *Disentangling the electronic and phononic contributions to the bosonic glue in a high- $T_c$  superconductor*, October 6, 2011
- [3] S. Dal Conte, *Time-resolved optical spectroscopy on  $Bi_2Sr_2Ca_{0.92}Y_{0.08}Cu_2O_{8+\delta}$* , March 2011
- [4] S. Ono and Yoichi Ando, *Evolution of the resistivity anisotropy in  $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$  single crystals for a wide range of hole doping*, Phys. Rev. B 67, 104512 (2003)
- [5] N. F. Mott, *Metal Insulator Transitions* (Taylor and Francis, London, 1990)
- [6] M. Tinkham, *Intoduction to Superconductivity*, McGraw-Hill
- [7] D. Nicoletti, *An infrared study of metallic-phase instabilities driven by temperature and doping in superconducting cuprates*, Ottobre 2009
- [8] P. B. Allen, Phys. Rev. Lett. 59, 1460 (1987)
- [9] M. Zonno, *Interferometria di impulsi ultracorti di luce infrarossa*, 2011
- [10] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*

- [11] H. Kuzmany, *Solid State Spectroscopy, An Introduction*
- [12] M. Bossini, *Non-Equilibrium Infrared Optical Spectroscopy of High  $T_c$  Superconductors*, Brescia, 2009
- [13] F. Cilento, *Dinamiche Elettroniche Fotoindotte in Superconduttori ad Alta Temperatura Critica*, Brescia, 2007
- [14] J. Röhler, *Nonlinear doping of cuprate superconductors-The case of  $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$* , Physica C 470, S39-S41, 2010
- [15] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z. Shen, Rev. Mod. Phys. 75, 473 (2003)
- [16] D. Nicoletti et al., *An extended infrared study of the  $p, T$  phase diagram of the  $p$ -doped  $Cu-O$  plane*, New Journal of Physics, Vol. 13, December 2011
- [17] C. Giannetti et al., *Revealing the high-energy electronic excitations underlying the onset of the high-temperature superconductivity in cuprates*, Nature Communications 2, 353 (2011)
- [18] E. van Heumen et al., *Optical determination of the relation between the electron-boson coupling function and the critical temperature in high  $T_c$  cuprates.*, Physical Review B 79, 184512 (2009)
- [19] D. N. Nikogosyan, *Beta Barium Borate (BBO)*, Applied Physics A 52: 359-368
- [20] H. J. Kaufmann et al., *Electron-phonon interaction and optical spectra of metals*, 1998

